Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1937. Volume XIV, № 5

MATHÉMATIQUES

SUR LES SUITES DE LAPLACE A DEUX CONGRUENCES PROJECTIVEMENT APPLICABLES

Par S. FINIKOV (FINIKOFF)

(Présenté par S. A. Čapligin, de l'Académie, le 26. XII. 1936)

1. Soit ... $M_5M_3M_1M_2M_4M_6$ ... une suite de Laplace dont chaque point M_i décrit une nappe focale rapportée à un réseau conjugué u, v, chaque droite M_1M_2, M_2M_4, ... touche la ligne u sur la nappe qui précède, la ligne v sur celle qui suit.

Nous appellerons invariants d'une congruence deux invariants de Darboux, le ponctuel et le tangentiel, communs à deux réseaux focaux de la congruence. Nous désignerons les invariants d'une congruence $(M_{2n}M_{2n+2})$ par k_n, K_n, ceux de la congruence $(M_{2n-1}M_{2n+1})$ par k_{-n}, K_{-n}.

2. Examinons l'applicabilité projective des deux congruences consécutives (M_1M_2) et (M_1M_3). Elle peut être effectuée de deux façons différentes: a) au moyen d'une déformation de 1-re espèce (une déformation de Cartan-Fubini); le foyer M_1 correspond à M_3, M_2 à M_1 et b) au moyen d'une déformation de 2-de espèce (une déformation de Terracini). Comme la première congruence s'applique sur la transformée par polaires réciproques de la seconde, le foyer M_1 qui correspond aux développables u de (M_1M_2) s'applique sur le foyer M_1 qui correspond aux développables v de (M_1M_3) et M_2 sur M_3.

Selon un beau théorème de Fubini deux congruences sont projectivement applicables si leurs développables se correspondent, si les asymptotiques d'une nappe focale de la première congruence correspondent à celles de la nappe homologue de la seconde et si les invariants homologues ponctuels et tangentiels des deux congruences sont égaux. Pour la déformation de Terracini la dernière condition prend la forme: les invariants ponctuel et tangentiel de la première congruence sont respectivement égaux.

Si les asymptotiques de la surface (M_1) sont déterminées par l'équation:

$$\varphi du^2 + dv^2 = 0,$$

celles de (M_2) sont déterminées par l'équation:

$$K_0\varphi du^2 + k_0 dv^2 = 0.$$

Il en résulte que l'applicabilité de la 1-re espèce de (M_1M_2) et (M_1M_3) est caractérisée par les équations:

$$K_0 = k_0, \quad K_{-1} = k_{-1}, \quad k_0 = k_{-1}, \quad K_0 = K_{-1}. \tag{1}$$

Donc, les congruences des tangentes aux lignes d'un réseau conjugué sont projectivement applicables de la 1-re espèce si les quatre invariants de Darboux relativement à ce réseau sont tous égaux entre eux.

3. Un réseau conjugué aux quatre invariants égaux est à la fois: 1° un réseau R de Tzitzeica-Demoulin, 2° un réseau de Jonas et 3° un réseau A de Slotnick. Les quatre coordonnées homogènes d'un point générique du réseau sont les solutions d'un système d'équations:

$$\left.\begin{aligned} &\frac{\partial^2 z}{\partial u \partial \varphi} = (A - B)\, z, \\ &\frac{\partial^2 z}{\partial u^2} + \frac{\partial^2 z}{\partial \varphi^2} = U' \frac{dz}{du} + V' \frac{dz}{d\varphi} + (A + B)\, z, \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

où U est V sont des fonctions d'un seul argument u ou bien φ; A et B, des fonctions d'un seul argument $u + \varphi$ ou bien $u - \varphi$. Le système (2) est complètement intégrable, si les fonctions arbitraires verifient l'équation:

$$U'(A' - B') + V'(A' + B') + (U'' + V'')(A - B) = 0, \tag{3}$$

où l'accent désigne une dérivation.

Si $U' = V' = 0$, les fonctions A et B sont arbitraires et la surface (M_1) est une quadrique.

Réciproquement un réseau R arbitraire sur une quadrique a tous les quatre invariants égaux. Un autre exemple se présente si toutes les quatre fonctions U', V', A, B sont constantes.

Si $V' = 0$, on obtient les solutions dans la forme:

$$1°\ A = a \sin(u + \varphi) + b, \quad B = a \sin(u - \varphi) + b, \quad U' = \frac{c}{\cos u},$$

$$2°\ A = (u + \varphi)^2 + b, \quad B = (u - \varphi)^2 + b, \quad U' = \frac{c}{u},$$

$$3°\ A = u + \varphi, \quad B = u - \varphi, \quad U' = c,$$

où a, b, c sont des constantes.

Si $B = 0$, on a des solutions:

$$1°\ U' = a \sin u + b, \quad V' = -a \sin \varphi + b, \quad A = \frac{c}{\cos(u + \varphi)},$$

$$2°\ U' = u^2 + b, \quad V' = -\varphi^2 + b, \quad A = \frac{c}{u + \varphi},$$

$$3°\ U' = u, \quad V' = -\varphi, \quad A = c.$$

Ces exemples montrent qu'il existe des surfaces ayant les mêmes invariants d'un réseau conjugué et qui ne sont pas projectivement applicables.

4. L'applicabilité projective de 2-de espèce de deux congruences contiguës (M_1M_2) et (M_1M_3) a été examinée par Terracini et Pantazzi. Elle est caracterisée par les équations:

$$k_{-1} = K_0, \quad k_0 = K_{-1}. \tag{4}$$

Donc, le réseau focal (M_1) est un réseau A de Slotnick.

5. L'applicabilité projective de 1-re espèce de (M_1M_3) et (M_2M_4) est caractérisée par les équations:

$$K_0 K_1 = k_0 k_1, \tag{5}$$

$$k_{-1} = k_1, \quad K_{-1} = K_1. \tag{6}$$

Il en résulte que (M_1M_2) est une congruence de Coursat particulière.

Si, de plus, (M_1M_2) est applicable sur (M_4M_6), il faut joindre aux équations (5) et (6) l'équation:

$$k_0 = k_2. \tag{7}$$

Il en dérivent, à l'aide de l'équation fondamentale de Darboux:

$$k_{n-1} + k_{n+1} = 2k_n - \frac{\partial^2 \ln k_n}{\partial u \partial v}, \tag{8}$$

les équations $K_2 = K_0$, $k_{-1} = k_3$ etc. Tous les invariants d'indices pairs ou respectivement d'indices impairs sont égaux entre eux. Les asymptotiques se correspondent sur toutes les nappes focales... (M_{-3}), (M_2), (M_6), ... ou respectivement sur... (M_{-5}), (M_1), (M_4), ... Chaque congruence est projectivement applicable de la 1-re espèce sur sa transformée de Laplace d'ordre pair.

Comme exemples de suites (5), (6) on peut présenter la suite R déterminée par le système des équations:

$$\left.\begin{aligned}
&\frac{\partial M_1}{\partial u} = \sqrt{k} M_2, \quad \frac{\partial M_1}{\partial v} = \frac{1}{2}\frac{\partial \ln k}{\partial v} M_1 + M_3, \\
&\frac{\partial M_2}{\partial u} = \frac{1}{2}\frac{\partial \ln k}{\partial u} M_2 + M_4, \quad \frac{\partial M_2}{\partial v} = \sqrt{k} M_1, \\
&\frac{\partial M_3}{\partial u} = h M_1, \quad \frac{\partial M_3}{\partial v} = R M_1 - \frac{1}{2}\frac{\partial \ln k}{\partial v} M_3 - \sqrt{k} M_4, \\
&\frac{\partial M_4}{\partial u} = R M_2 - \sqrt{k} M_3 - \frac{1}{2}\frac{\partial \ln k}{\partial u} M_4, \quad \frac{\partial M_4}{\partial v} = h M_2,
\end{aligned}\right\} \tag{9}$$

où M_i désigne chacune des quatre coordonnées homogènes d'un point générique de la surface (M_i), et R, $k = k_{2n}$ et $h = k_{2n+1}$ sont déterminés par les équations:

$$\frac{\partial^2 \ln k}{\partial u \partial v} = 2(k - h), \quad \frac{\partial R}{\partial u} = h \frac{\partial \ln kh}{\partial v}, \quad \frac{\partial R}{\partial v} = h \frac{\partial \ln kh}{\partial u}. \tag{10}$$

Chaque congruence $(M_{2n}M_{2n+2})$ est applicable sur la congruence $(M_{2n+1}M_{2n-1})$.

Si, de plus, $hk = 1$, l'équation (7) est vérifiée, R est constant et toutes les congruences de la suite sont les congruences de Wilczynski.

6. Si les congruences (M_1M_3) et (M_2M_4) sont projectivement applicables de la 2-de espèce, les asymptotiques de (M_1) et (M_2) se correspondent et la congruence (M_1M_2) est caractérisée par les équations:

$$K_0 = k_0, \quad K_1 = k_{-1}, \quad K_{-1} = k_1; \tag{11}$$

elle appartient donc à un complexe linéaire.

Les congruences (M_1M_3), (M_2M_4) sont polaires—réciproques. Il en est de même pour chaque couple $(M_{2n-1}M_{2n+1})$, $(M_{2n}M_{2n+2})$.

7. L'applicabilité projective de 2-de espèce des congruences (M_3M_6) et (M_2M_4) nous ramène aux équations:

$$K_0K_{-1} = k_0k_{-1}, \quad K_1 = k_{-2}, \quad K_{-2} = k_1. \tag{12}$$

Or la différentiation de la première équation (12) nous donne en vertu de (8):

$$K_0 + K_{-1} = k_0 + k_{-1}.$$

D'où suit 1° $K_0 = k_{-1}$, $K_{-1} = k_0$; donc (M_1) est un réseau de Slotnick (général) ou bien 2° $K_0 = k_0$, $K_{-1} = k_{-1}$, donc (M_1) est un réseau R (particulier). Il est facile à voir que non seulement les congruences des tangentes aux lignes d'un réseau de Slotnick, mais leurs transformées de Laplace homologues sont projectivement applicables de la 2-de espèce.

Institut de Mathématiques.
Université de Moscou.

Manuscrit reçu
le 26. XII. 1936.

Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1937. Volume XIV, № 5

MATHÉMATIQUES

SYSTÈMES GROSSIERS

Par A. ANDRONOV et L. PONTRJAGIN

(Présenté par L. I. Mandelstam, de l'Académie, le 2. I. 1937)

Considérons le système dynamique défini par deux équations du premier ordre:

$$\frac{dx}{dt} = P(x, y); \quad \frac{dy}{dt} = Q(x, y), \tag{A}$$

x et y étant des coordonnées cartésiennes dans un plan et $P(x, y)$, $Q(x, y)$ des fonctions analytiques pour toutes les valeurs considérées de x et y.

Nous nous limiterons aux systèmes (A) possédant un «cycle sans contact» g, c'est-à-dire une courbe fermée simple, dont la tangente varie d'une façon continue et telle que toutes les trajectoires passant par les points de cette courbe la coupent sans lui être tangentes. Soit G la région du plan comprise dans g. Nous pouvons admettre, sans nuire à la généralité, que les trajectoires de phase coupant g entrent dans G lorsque le temps t croît.

Considérons, en plus de (A), le système altéré:

$$\frac{dx}{dt} = P(x, y) + p(x, y); \quad \frac{dy}{dt} = Q(x, y) + q(x, y), \tag{B}$$

$p(x, y)$, $q(x, y)$ étant également des fonctions analytiques pour toutes les valeurs considérées des variables x et y.

Définition I. Le système (A) est dit «grossier» (par antithèse aux systèmes «non grossiers») dans la région G si, quel que soit $\eta > 0$, on peut indiquer une quantité $\varepsilon > 0$ telle que pour toutes les fonctions analytiques $p(x, y)$, $q(x, y)$ satisfaisant dans G les conditions:

$$|p(x, y)| < \varepsilon, \qquad |q(x, y)| < \varepsilon,$$
$$|p'_x(x, y)| < \varepsilon, \quad |p'_y(x, y)| < \varepsilon, \quad |q'_x(x, y)| < \varepsilon, \quad |q'_y(x, y)| < \varepsilon,$$

il existe une transformation T biunivoque et bicontinue de la région G en elle-même possédant les propriétés suivantes: 1) les points correspondants sont à des distances plus petites que η; 2) aux points d'une même trajectoire du système (A) correspondent les points d'une même trajectoire de (B) et vice versa*.

* Cette définition de la grossièreté d'un système peut être considéré comme celle de la stabilité d'un ensemble de trajectoires d'un système dynamique par rapport aux variations suffisamment petites des seconds membres de (A). *(Suite au verso)*

Les conditions nécessaires pour que le système (A) soit grossier dans G sont énoncées dans les trois propositions suivantes.

Théorème I. *Si le système* (A) *est grossier dans la région G, les racines des équations caractéristiques, correspondant aux états d'équilibre qu'il possède dans G, ont des parties réelles différant de zéro.* En d'autres termes: le système (A) ne peut avoir dans G d'états d'équilibre x_0, y_0:

a) tels que

$$\Delta = \begin{vmatrix} P'_x(x_0, y_0) & P'_y(x_0, y_0) \\ Q'_x(x_0, y_0) & Q'_y(x_0, y_0) \end{vmatrix} = 0,$$

b) tels que pour

$$\Delta = 0, \quad \sigma = -|P'_x(x_0, y_0) + Q'_y(x_0, y_0)| = 0.$$

Théorème II. *Si le système* (A) *est grossier dans la région G, il ne peut y posséder de mouvements périodiques à exposants caractéristiques nuls.* En d'autres termes: le système (A) ne possède dans G de mouvements périodiques: $x = \varphi(t)$, $y = \psi(t)$ $[\varphi(t+\tau) = \varphi(t), \ \psi(t+\tau) = \psi(t)]$, tels que

$$h = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} [P'_x(\varphi, \psi) + Q'_y(\varphi, \psi)]\, dt = 0.$$

Théorème III. *Si le système* (A) *est grossier dans la région G, il ne peut y posséder de séparatrice réunissant deux cols.*

Nous dirons que le système (A) satisfait dans G les conditions Γ à l'intérieur du cycle sans contact g, si

1) les états d'équilibre sont tels que $\Delta \neq 0$, et que pour $\Delta > 0$, $\sigma \neq 0$;

2) les mouvements périodiques sont tels que $h \neq 0$;

3) il n'y a pas de séparatrice réunissant deux cols.

En vertu des résultats connus de Bendixson [3] les systèmes (A) satisfaisant dans la région G les conditions Γ ne peuvent y posséder que des trajectoires appartenant à onze types suivants:

I. États d'équilibre:	Nœuds (foyers) $[\Delta > 0, \ \sigma \neq 0]$.	1
	Cols $[\Delta < 0]$.	2
II. Cycles limites	$[h \neq 0]$.	3
III. Séparatrices:	Partant d'un nœud (foyer) ou allant vers un nœud (foyer).	4
	Se déroulant d'un cycle limite ou s'enroulant sur un cycle limite.	5
	Entrant dans la région G.	6

Cette espèce de stabilite intéresse la physique. Ainsi la condition que les mouvements périodiques doivent être stables par rapport à des variations suffisamment petites des seconds membres de (A) fut enoncée et utilisée par un des auteurs [1] pour démontrer que seuls les cycles limites peuvent représenter dans des systèmes du type (A) des phénomènes autooscillatoires réels.

Remarquons à ce propos que P. Bohl [2] a donné une définition essentiellement différente de la stabilité d'un système dynamique par rapport aux petites variations des seconds membres de ses équations. La définition de P. Bohl se rapporte aux mouvements des points représentatifs sur leurs trajectoires. La stabilité dans le sens de Bohl impose des conditions excessivement dures au système primitif (A). Ainsi pour qu'il soit stable dans le sens de Bohl il faut qu'il n'y ait dans G qu'un seul état d'équilibre et que tous les autres mouvements tendent vers celui-ci lorsque $t \to +\infty$.

IV. Trajectoires dont les seules trajectoires limites sont des nœuds (foyers) et des cycles limites compris dans G:	Partant d'un nœud (foyer) et allant vers un nœud (foyer).	7
	Se déroulant d'un cycle limite ou s'enroulant sur un cycle limite.	8
	Partant d'un nœud (foyer) et tendant vers un cycle limite (ou inversement).	9
V. Trajectoires entrant dans G qui ne sont pas des séparatrices:	Allant vers un nœud (foyer).	10
	Allant vers un cycle limite.	11

Définition II. Une trajectoire est dite positivement (négativement) stable dans le sens de Liapounow dans la région G(4) si, quel qu'en soit le point $M_0 (M_0 \subset G)$, le mouvement $M = \varphi(t - t_0, M_0)$ satisfait les deux conditions suivantes:

1) pour tous les $t > t_0 [t < t_0] M \subset G$;

2) pour tout $\varepsilon > 0$ on peut donner une quantité $\delta(\varepsilon, M_0)$ telle que pour tous les $t > t_0 [t < t_0]$ on ait:

$$\rho[\varphi(t - t_0, M_0), \varphi(t - t_0, M_0')] < \varepsilon,$$

si

$$\rho[M_0, M_0'] < \delta.$$

Une trajectoire est dite positivement (négativement) instable dans le sens de Liapounow dans la région* G, si elle satisfait la condition 1) et ne satisfait pas la condition 2).

Définition III. Une trajectoire est dite singulière si elle est positivement ou négativement instable dans le sens de Liapounow.

Une trajectoire est dite ordinaire si elle est:

1) positivement et négativement stable dans le sens de Liapounow,

2) positivement stable dans le sens de Liapounow et sort de la région G pour $t \to -\infty$.

Théorème IV. *Les trajectoires d'un système* (A) *satisfaisant dans la région G les conditions* Γ *et qui appartiennent aux types* I, II, III, *sont singulières. Toutes les autres trajectoires sont ordinaires dans la région G.*

Théorème V. *Dans un système dynamique* (A) *satisfaisant dans G les conditions* Γ *l'ensemble des trajectoires singulières divise la région G en un nombre fini de composantes connexes («cellules»), remplies de trajectoires ordinaires* **. *Ces composantes se divisent en deux classes: la classe des composantes attenant au cycle sans contact g et la classe des composantes intérieures. Dans chaque composante intérieure toute trajectoire est positivement et négativement stable dans le sens de Liapounow. La frontière de chaque composante intérieure est formée d'une trajectoire singulière positivement stable dans le sens de Liapounow («élément d'attraction» ou «source négative») et d'une trajectoire singulière négativement stable dans le sens de Liapounow («élément de répulsion» ou «source positive»).*

Dans chaque composante attenant à un cycle sans contact toute trajectoire est positivement stable dans le sens de Liapounow; chaque composante de cette espèce a pour partie de sa frontière une trajectoire singu-

---

* Pour être plus bref, nous omettons partout dans la suite les mots «dans la région G».

** Remarquons qu'il n'existe qu'un nombre fini de types topologiques de structure de cellules (frontières comprises).

lière, positivement stable dans le sens de Liapounow, formant une source négative.

Soient deux systèmes dynamiques du type (A), (A_1) et (A_2) et deux divisions du plan de phase en trajectoires S_1 et S_2. Supposons les conditions Γ remplies dans les régions correspondantes G_1, G_2.

Nous dirons que les structures qualitatives de la division des plans de phase en trajectoires S_1 et S_2 sont identiques dans les régions G_1 et G_2 s'il existe une transformation biunivoque et bicontinue T du plan en plan, transformant G_1 en G_2 de telle façon qu'aux points de G_1 situés sur une même trajectoire quelconque de la division S_1 correspondent les points de la région G_2, situés sur une même trajectoire de la division S_2 et inversement.

Le théorème suivant permet d'affirmer que pour les systèmes de type (A), satisfaisant dans leurs régions G respectives les conditions Γ, la structure qualitative de la division de ces régions en trajectoires est déterminée par les trajectoires singulières, le sens du mouvement sur les trajectoires singulières fermées et le caractère de stabilité des trajectoires singulières limites.

Théorème VI. *Pour que les structures qualitatives des divisions S_1 et S_2, pour lesquelles sont remplies à l'intérieur des cycles sans contact correspondants les conditions* Γ, *soient identiques dans les régions G_1 et G_2, il faut et il suffit qu'il existe une transformation biunivoque et bicontinue T_1 du plan en plan, transformant la région G_1 en la région G_2, telle qu'aux points de la région G_1 situés sur une même trajectoire singulière quelconque de la division S_1 correspondent les points de la région G_2, situés également sur une même trajectoire singulière de la division S_2, et inversement*, et que de plus 1) *à tous les éléments d'attraction et de répulsion correspondent également des éléments d'attraction et de répulsion (ou, au contraire, des éléments de répulsion et des éléments d'attraction);* 2) *la rotation (dans le temps) sur toutes les trajectoires fermées correspondantes se fait dans le même sens (ou dans le sens inverse)* *.

Les conditions suffisantes pour que le système (A) soit grossier dans la région G s'énoncent ainsi:

Théorème VII. Si le système (A) satisfait dans la région G les conditions Γ, il est grossier dans cette région

Il est évident qu'il existe des systèmes grossiers.

Les théorèmes IV, V, VI relatifs aux systèmes du type (A) satisfaisant dans les régions correspondantes G les conditions Γ peuvent être énoncés directement pour les systèmes du type (A), grossiers dans les régions G correspondantes.

Institut de Physique
et Institut de Mathématiques.
Université de Moscou

Manuscrit reçu
le 2. I. 1937.

LITTÉRATURE CITÉE

[1] A. Andronow, C. R., **189**, 559 (1929). [2] P. Bohl, Journal f. reine u. angew. Mathem., **144**, 284 (1914). [3] I. Bendixson, Acta Mathematica, **24**, 1 (1901). [4] A. Markoff, Math. ZS., **36**, 708 (1933).

* On peut dans l'énoncé de ce théorème remplacer 1) et 2) par la condition: «dans chaque composante de la division S_1 existe une trajectoire ordinaire dont les points deviennent, en vertu de la transformation T_1, ceux d'une même trajectoire ordinaire de la composante correspondante de la division S_2 et inversement.

Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1937. Volume XIV, № 5

MATHÉMATIQUES

SUR LES TRAJECTOIRES QUI DÉTERMINENT LA STRUCTURE QUALITATIVE DE LA DIVISION DE LA SPHÈRE EN TRAJECTOIRES

Par E. LEONTOVIČ et A. MAYER

(Présenté par L. I. Mandelstam, de l'Académie, le 2. I. 1937)

Cette note contient une généralisation immédiate de certaines propriétés des systèmes dits «grossiers» (1) pour une classe plus lagre, dans un certain sens, d'équations différentielles. Elle établit que pour cette classe plus générale d'équations différentielles il existe également un nombre fini de trajectoires déterminant entièrement la structure qualitative.

Un rôle analogue à celui de la stabilité dans le temps dans le sens de Liapounow, appartient ici à la «stabilité orbitale», qui en est une généralisation très naturelle.

Nous considérons le système

$$\frac{dx}{dt} = X(x,\ y),\quad \frac{dy}{dt} = Y(x,\ y), \tag{A}$$

$X(x, y)$ et $Y(x, y)$ étant des polynômes sans facteur commun.

Les trajectoires de ce système seront représentées sur une sphère par projection stéréographique. Soit S le pôle nord de cette sphère.

Nous entendrons partout par distances les distances sphériques (mesurées par des arcs de grands cercles).

Le pôle S de la sphère sera toujours considéré comme un des états d'équilibre du système (A).

Définition I. Soit une trajectoire L:

$$M = f(t - t_0,\ M_0),$$

et soit $M_1(t = t_1)$ un point de L. Nous dirons que la trajectoire L est ω (α) orbitalement stable au point M_1, si pour tout nombre positif ε il existe un nombre positif δ tel que chaque trajectoire passant à l'instant $t = \tau$ par in point du voisinage (δ) du point M_1 reste pour toutes les valeurs $t \geqslant \tau$ ($t \leqslant \tau$) à l'intérieur du voisinage (ε) de la demi-trajectoire L, correspondant à $t \geqslant t_1$, ($t \leqslant t_1$).

Définition II. Une trajectoire L, ω (α) orbitalement stable en tous ses points, est une trajectoire ω (α) orbitalement stable.

Théorème I. *Une trajectoire L, ω (α) orbitalement stable en un de ses points M_1, est ω (α) orbitalement stable en tous ses autres points.*

D'une trajectoire ω et α orbitalement stable, nous dirons simplement qu'elle est orbitalement stable. Toute trajectoire non orbitalement stable, ainsi que le point S, seront dits orbitalement *instables* *.

Les propositions suivantes établissent les types possibles de trajectoires orbitalement stables et orbitalement instables.

Lemme I. Si L est une trajectoire limite ω (α), au moins, pour une trajectoire distincte de L, elle est α (ω) orbitalement instable.

Lemme II. Toute trajectoire non fermée, ayant parmi ses points limites ω (α) des points autres que les états d'équilibre du système (A) et S, est ω (α) orbitalement stable.

Lemme III. Si une trajectoire ω (α) orbitalement instable n'a qu'un seul point limite ω (α), il existe une autre trajectoire, avec laquelle elle forme une «caractéristique traversant le point singulier» au sens de Bendixson (2).

Lemme IV. Si dans tout voisinage d'une trajectoire fermée L, il existe des trajectoires fermées, la trajectoire L est orbitalement stable.

Théorème II. *Le système* (A) *ne possède qu'un nombre fini de trajectoires orbitalement instables.*

Ce théorème est une conséquence immédiate des résultats connus de Bendixson (2) et de Dulac (3) et des lemmes précédents.

Corollaire. L'ensemble des points des trajectoires orbitalement instables du système (A) est un ensemble fermé.

Théorème III. *L'ensemble des points de la sphère appartenant aux trajectoires orbitalement stables est formé d'un nombre fini de régions.*

Ces régions seront appelées «composantes».

Leurs propriétés sont énoncées dans les propositions suivantes.

Lemme V. Il existe autour de chaque point de toute trajectoire non fermée et ω (α) orbitalement stable L un voisinage δ tel que toutes les trajectoires traversant un point de ce voisinage, ne sont pas fermées, ont les mêmes points limites ω (α) que L, et sont ω (α) orbitalement stables.

Lemme VI. Il existe autour de chaque point de toute trajectoire L fermée et orbitalement stable un voisinage δ tel que toute les trajectoires traversant ce voisinage sont fermées et s'enveloppent mutuellement.

Théorème IV. *S'il existe à l'intérieur d'une composante une trajec-*

---

* Remarquons la parenté qui existe entre la notion de stabilité orbitale ω (α) et celle de points réguliers ω (α), introduite par Birkhoff en étudiant les transformations d'une surface en elle-même (4). Cette dernière notion peut être transportée très naturellement dans la question qui nous occupe de la façon suivante. Soit N l'ensemble de tous les point limites de toutes les trajectoires de la sphère et G l'ensemble ouvert composé des points de la sphère n'appartenant pas à N. Soit σ une région (connexe) entièrement comprise (avec ses frontières) dans G. Considérons tous les mouvements possibles:

$$P = f(t - t_0,\ P_0),$$

P_0 étant un point quelconque de σ. La region σ est dite régulière ω (α), si, quel que soit $\varepsilon > 0$, il existe un nombre $T > 0$ ($T < 0$) indépendant du choix de $P_0 \subset \sigma$, tel que le point $P = f(\tau,\ P_0)$ se trouve à l'intérieur du voisinage ε de N pour toutes les valeurs de $\tau > T$ ($\tau < T$).

Les points de cette région σ sont dits points réguliers ω (α). On voit aisément d'après ce qui suit, que pour le système (A) tous les points des trajectoires non fermées orbitalement stables sont ω et α réguliers. Si la division de la sphère en trajectoires est d'une structure plus compliquée que dans le cas (A) cette proposition cesse d'être valable. D'autre part, les points des trajectoires ω (α) orbitalement instables peuvent être ω (α) réguliers.

toire fermée, toutes les trajectoires, comprises dans cette composante, sont fermées et s'enveloppent mutuellement.

Théorème V. *Les trajectoires non fermées d'une même composante ont les mêmes points limites* ω *et* α **.*

Soit G une des composantes. Supposons-la n fois [connexe, et soient $k_1, k_2, \ldots, k_n$ les continus qui en forment la frontière.

Lemme VII. Si les trajectoires d'une composante G ne sont pas fermées, il existe au moins un point limite ω ou α de ces trajectoires dans chacun des continus k_i.

Lemme VIII. Il n'existe pas de trajectoires orbitalement instables entre deux trajectoires fermées d'une même composante.

Théorème VI. *Toute composante est au plus deux fois connexe* **.

Soient deux systèmes d'équations différentielles du type (A); supposons les trajectoires d'un de ces systèmes representées sur la sphère B_1, et celles de l'autre sur la sphère B_2. La structure qualitative des trajectoires sur les sphères B_1 et B_2 est identique, s'il existe une transformation T, biunivoque et continue, transformant la sphère B_1 en la sphère B_2, et chaque trajectoire de B_1 en une trajectoire de B_2.

Le théorème suivant indique que pour les systèmes du type (A) la structure qualitative est définie par un nombre fini de trajectoires.

Théorème VII. *Pour que les structures qualitatives des trajectoires sur les sphères* B_1 *et* B_2 *soient identiques, il faut et il suffit, qu'il existe une transformation* T_1 *biunivoque et continue telle que* 1) *les trajectoires orbitalement instables de* B, *se transforment en trajectoires orbitalement instables de* B_2 *et vice versa;* 2) *au moins une trajectoire orbitalement stable de chaque composante de* B_1 *se transforme en une trajectoire orbitalement stable de la composante de* B_2 *que lui fait correspondre la transformation* T_1.

La démonstration de ce théorème se base sur une série de lemmes précisant le caractère des frontières des composantes. Son idée principale consiste à construire une transformation T biunivoque, bicontinue et transformant les trajectoires en trajectoires pour chaque composante, prise séparément (à l'aide d'arcs coupant une fois et une fois seulement toutes les trajectoires d'une composante), en conservant sur les trajectoires orbitalement instables la correspondance définie par la transformation T_1, ce qui garantit le caractère biunivoque et la continuité de la transformation sur toute la sphère.

Ainsi, dans le cas du système (A) un nombre fini de trajectoires (l'ensemble fini des trajectoires orbitalement instables plus un ensemble fini de trajectoires orbitalement stables), dont les points forment un ensemble fermé, déterminent entièrement la structure qualitative de la division de la sphère en trajectoires.

Reste à savoir si ce nombre est le nombre minimum de trajectoires (formant un ensemble ponctuel fermé) déterminant la structure qualita-

---

* La division de la sphère en régions remplies de trajectoires présentant, dans un certain sens, un caractère analogue, a été étudiée pour un cas très général (champ vectoriel continu sur une sphère, les points singuliers étant en nombre fini) par Brouwer [5]. Si l'on applique la classification des «régions», donnée par Brouwer, à notre cas élémentaire, on voit que les régions de Brouwer comprennent, en général, plusieurs composantes. Brouwer ne s'est pas occupé des trajectoires déterminant la structure topologique de la division de la sphère en trajectoires.

** Un théorème analogue a été démontré par Birkhoff pour les régions remplies de points réguliers ω (α).

tive de cette division. On peut construire des exemples où il en est ainsi, de même que des exemples du contraire.

Institut Physico-Technique
de l'Université Gorki.

Manuscrit reçu
le 2. I. 1937.

LITTÉRATURE CITÉE

[1] A. Andronov et L. Pontrjagin, C. R. Acad. Sci URSS, numéro présent. [2] I. Bendixson, Acta Mathematica, **24**, 1 (1901). [3] H. Dulac, Bulletin de la Société Math. de France, **51**, 45 (1923). [4] G. Birkhoff et P. Smith, Journal de Mathém., VII, 345 (1928). [5] L. Brouwer, Proceedings Acad. Wetensch. Amsterdam., XI, 850 (1908); XII, 716 (1909); XIII, 171 (1910).

Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1937. Volume XIV, № 5

MATHEMATICS

ON THE SEQUENCES OF LINEAR OPERATIONS

By L. KANTOROVIČ

(Communicated by S. N. Bernstein, Member of the Academy, 5. I. 1937).

In my paper entitled «Über einige Klassen von linearen Operationen» (1) three classes of linear operations in a semi-ordered space were considered viz. the classes H_t^0, H_0^0 and H_t'*. In the present paper I prove some theorems concerning the convergence of the sequences of operations belonging to the classes H_t' and H_0^0, analogical to the Banach-Steinhaus theorem (3) on the sequences of linear operations. Moreover the H_0^0 theorems will give the (o)-convergence of the sequences considered, e. g. the convergence of the sequence of functions almost everywhere, while the theorem of Banach-Steinhaus would give only the convergence of the same sequence «en mesure» or in the mean. Some applications of these results will be given elsewhere.

§ 1. We suppose that the spaces X and Y are regular semi-ordered spaces (of the type S_6). A set $E \subset X$ shall be called (t)-bounded [(o)-bounded] if whatever be $\lambda_n \to 0$ and $x_n \in E$ we have always $\lambda_n x_n \to 0\,(t)$ [resp. (o)]. In other words, E is (o)-bounded if there exists such element $x_0 \in X$ that $|x| \leqslant x_0$ for every $x_0 \in E$.

Theorem 1. An operation U belongs to the class H_t' (or H_0^0) if and only if the image of any (t)-bounded [resp. (o)-bounded] set E is (t)-bounded [resp. (o)-bounded].

A sequence of operations $\{U_n\}$ of the class $H_t'(H_0^0)$ will be called (t)-bounded [resp. (o)-bounded] if the sum $\sum_n U_n(E)$ of the images of any (t)-bounded [resp. (o)-bounded] set E is itself (t)-bounded [resp. (o)-bounded).

Remark. If X and Y are spaces of the type B_2, then the sequence U_n of operations is (t)-bounded if the sequence of their norms $|U_n|_t'$ is bounded.

Theorem 2. In order that a sequence $\{U_n\}$ of operations be (t)-bounded [(o)-bounded] it is necessary and sufficient that these operations should be equally-continuous in the point $x = 0$. More precisely it

* Here and below we use the definitions and the notations of our above mentioned paper (1). This paper shall also be consulted as to further literature on the subject. Cf. also (2).

is necessary and sufficient that whatever be the sequences $\{x_k\}$ of elements of X and $\{n_k\}$ of natural numbers such that $x_k \to 0\,(t)$ [(o)], we should have always $U_{n_k}(x_k) \to 0\,(t)$ [resp. (o)]. [Comp. (4), Satz 3].

Theorem 3. A sequence $\{U_n\}$ of operations is (o)-bounded in the sense of the definition given above only if the set of all the operations $\{U_n\}$ is (o)-bounded in the space of regular operations transforming X into Y, i. e. when an operation U_0 exists such that $|U_n(x)| \leqslant U_0(|x|)$ whatever be $x \in X$ and a natural number n.

The proofs of all these theorems are easy. Somewhat less evident is the following theorem.

Theorem 4. In order that a sequence $\{U_n\}$ of operations belonging to the class H_t' be (t)-bounded it is necessary and sufficient that for any $x \in X$ the set $\{U_n(x)\}$ be (t)-bounded.

Proof*. The necessity of the condition is evident; in order to prove its sufficiency we shall apply Lebesgue's method. Let the sequence $\{U_n\}$ be non-bounded (t). Then we can find such sequences $\{\bar{x}_k\}$ $(\bar{x}_k \in X)$ and $\{n_k\}$ (n_k are natural numbers) that the set $\{\bar{x}_k\}$ is (t)-bounded while the set $\{U_{n_k}(x_k)\}$ is not (t)-bounded. Therefore we can find such $\mu_k \to 0$ that $U_{n_k}(\mu_k x_k)$ does not $\to 0\,(t)$; evidently we can suppose all $\mu_k > 0$. Now denote $V_k = \sqrt{\mu_k}\, U_{n_k}$. Then for any $x \in X$ we have $V_k(x) \to 0\,(t)$ though the sequence $\{V_k\}$ is not (t)-bounded. Thus we can find such a sequence x_k where $x_k \to 0\,(t)$ that $V_k(x_k)$ does not $\to 0\,(t)$ (to this end it is sufficient to set $x_k = \sqrt{\mu_k}\, \bar{x}_k$). Evidently we can suppose that every partial sequence $V_{k_i}(x_{k_i})$ does not $\to 0\,(t)$. We can suppose (passing if necessary to partial sequences) that 1) $\sum_{k=1}^{\infty} |x_k| < +\infty$ 2) $V_m(x_k) \to 0\,(o)$ when $m \to \infty$, for every k; 3) $V_m(x_k) \to 0\,(o)$ when $k \to \infty$ for every m. Therefore we can chose such y^* that $|V_m(x_k)| \leqslant \varepsilon\, y^*$ if $m \geqslant M(k, \varepsilon)$ and $|V_m(x_k)| \leqslant \varepsilon\, y^*$ if $k \geqslant K(\varepsilon, m)$. We shall define now the numbers k_1, k_2, etc. in the following manner: let $k_1 = 1$ and suppose that $k_1 \ldots, k_{i-1} (i > 1)$ are already defined. Then we shall define k_i as the least number such that:

$$|V_{k_1}(x_{k_i})| < \frac{1}{2^i}\, y^*, \ldots, |V_{k_{i-1}}(x_{k_i})| < \frac{1}{2^i}\, y^*$$

and

$$|V_{k_i}(x_{k_1})| < \frac{1}{i\,2^i}\, y^*, \ldots, |V_{k_i}(x_{k_{i-1}})| < \frac{1}{i\,2^i}\, y^*.$$

Now denote $x = \sum_{i=1}^{\infty} x_{k_i}$. Then

$$|V_{k_i}(x) - V_{k_i}(x_{k_i})| \leqslant \frac{y^*}{2^{i-1}},$$

and therefore [as $V_{k_i}(x_{k_i})$ does not $\to 0\,(t)$] $V_{k_i}(x)$ does not $\to 0\,(t)$ in contradiction with whot was said before.

* The proof of the analogical theorem for Banach's space was based on the fact that the space Y is of 2nd category in itself. For the spaces of the type S_φ I can prove this only in the case when we make an additional supposition that a countable set exists everywhere dense in our space.

Remark. For the case of the (o)-bounded sequences the corresponding theorem is not true. It is true (and trivial) if the operations U_n are positive.

§ 2. Theorem 5. Let the space Y be sequentially complete relatively (t)-convergence * and let $\{U_n\}$ be a (t)-bounded [resp. (o)-bounded] sequence of operations belonging to $H_t'(H_0^0)$, suppose moreover that $U_n(x)$ (t)-converges [(o)-converges] on a certain set D dense in X. Then the sequence $U_n(x)$ (t)-converges for every $x \in X$.

Proof. Our space Y being sequentially complete, it is sufficient to prove that if $p_i \to \infty$ and $q_i \to \infty$ then $[U_{p_i}(x) - U_{q_i}(x)] \to 0\,(t)$ as $i \to \infty$. Evidently this shall be proved if we show that whatever be the sequence $\{p_i\}$ $(p_i \to \infty)$ and $\{q_i\}$ $(q_i \to \infty)$ we can find such a sequence i_j $(i_j \to \infty)$ that $[U_{p_{i_j}}(x) - U_{q_{i_j}}(x)] \to 0\,(t)$ as $j \to \infty$.

Take $x_n \to x\,(o)$, $x_n \in D$. We can find such $\lambda_n \to \infty$ that $\lambda_n(x_n - x) \to 0\,(o)$. We can construct now (by the diagonal process) a sequence i_j such that for any n should exist the limit:

$$(o)\lim_{j\to\infty} U_{p_{i_j}}(x_n) = (o)\lim_{j\to\infty} U_{q_{i_j}}(x_n) = U(x_n).$$

Then we can find such y^* that $|U_{p_{i_j}}(x_n) - U(x_n)| < \varepsilon y^*$ and $|U_{q_{i_j}}(x_n) - U(x_n)| < \varepsilon y^*$ if $j \geqslant J(\varepsilon, n)$. Denote n_j the greatest $n \leqslant j$ such that $j \geqslant J\left(\frac{1}{n}, n\right)$ (if such greatest n exists). Evidently $n_j \to \infty$ when $j \to \infty$. We have now $[j > J(1,1)]$

$$|U_{p_{i_j}}(x) - U_{q_{i_j}}(x)| \leqslant |U_{p_{i_j}}(x) - U_{p_{i_j}}(x_{n_j})| + |U_{q_{i_j}}(x) - U_{q_{i_j}}(x_{n_j})| +$$

$$+ |U_{p_{i_j}}(x_{n_j}) - U_{q_{i_j}}(x_{n_j})| \leqslant \frac{1}{\lambda_{n_j}} |U_{p_{i_j}}(\lambda_{n_j}(x - x_{n_j}))| +$$

$$+ \frac{1}{\lambda_{n_j}} |U_{q_{i_j}}(\lambda_{n_j}(x - x_{n_j}))| + \frac{2}{n_j} y^*.$$

Now as the set $\{\lambda_{n_j}(x - x_{n_j})\}$ is (t)-bounded and as $\frac{1}{\lambda_{n_j}} \to 0$ the first two summands of the last sum $\to 0\,(t)$. The third evidently also $\to 0\,(t)$. Hence the theorem.

The case of (o)-convergence is included in the following more general theorem.

Theorem 6. If a sequence of operations $U_n(x)$ belonging to H_t' is such that for any $x \in X$ the set $\{U_n(x)\}$ is (t)-bounded [(o)-bounded] and if on a certain set D dense in X, the sequence $U_n(x)$ (t)-converges [resp. (o)-converges], then the sequence $U_n(x)$ (t)- [resp. (o)-] converges for any $x \in X$. In the case of (t)-convergence we suppose besides that the space Y is sequentially complete **.

Proof. For the case of (t)-convergence Theorem 6 is an immediate corrolary from Theorems 4 and 5. Let us prove now Theorem 6 for the case of (o)-convergence.

---

* The term «sequential completeness» of a space is used here in the sense of J. v. Neumann [5]. It means that if for any $p_i \to \infty$ and $q_i \to \infty$ we have $(y_{p_i} - y_{q_i}) \to 0\,(t)$ then the sequence y_n (t)-converges to a certain $y \in Y$.

** For (o)-convergence the principle of Cauchy is true even if Y is a space of the type S_5. [See l. c. [4]]. We suppose here that X and Y are spaces of the type S_6. Instead of this we can suppose e. g. that X is of the type (B) and Y is a (K)-normed space.

Suppose that the theorem is not true, i. e. that there exists such an $\bar{x} \in X$ that the sequence $U_n(\bar{x})$ does not (o)-converge. $U_n(\bar{x})$ being bounded we can set:

$$\overline{\lim_{n\to\infty}} U_n(\bar{x}) - \underline{\lim_{n\to\infty}} U_n(\bar{x}) = \bar{y} > 0.$$

Take $x_n \to x\,(o)$ and such that $\sum_{n=1}^{\infty} |x_n - x| < +\infty$. As $U_n(x_i) \to U_n(x)\,(t)$ when $i \to \infty$, we can suppose (taking if necessary a subsequence of x_{i_j} instead of x_i) that $U_n(x_i) \to U_n(x)\,(o)$ when $i \to \infty\,(n = 1, 2, \ldots)$. Denote $S_{n,m}(x) = \sup\,[U_n(x), U_{n+1}(x), \ldots, U_m(x)] - \inf\,[U_n(x), U_{n+1}(x), \ldots, U_m(x)]$.

We have:

$$(o)\lim_{n\to\infty}\lim_{m\to\infty} S_{n,m}(\bar{x}) = \bar{y}; \quad (o)\lim_{n,m\to\infty} S_{n,m}(x_p) = 0;$$
$$(o)\lim_{p,q\to\infty} S_{n,m}(x_p - x_q) = 0.$$

We can find a common y^* for all these limits. Let $\varepsilon_k > 0$ be positive number satisfying the relation $\sum_{k=1}^{\infty} k\,\varepsilon_k = K < +\infty$.

Take now n_1, m_1 such that $|S_{n_1,m_1}(\bar{x}) - \bar{y}| < \varepsilon_1 y^*$. Take further p_1 such that $|S_{n_1,m_1}(x_{p_1}) - \bar{y}| < 2\,\varepsilon_1 y^*$ and that $|S_{n_1,m_1}(x_p) - S_{n_1,m_1}(x_q) < \varepsilon_1 y^*$ if $p, q \geqslant p_1$.

In general we can define n_k, m_k, $p_k\,(p_k > p_{k-1})$ so that

$$|S_{n_k,m_k}(x_{p_k}) - \bar{y}| < 2\,\varepsilon_k y^*; \quad |S_{n_k,m_k}(x_{p_i})| < \varepsilon_i y^*\,(i = 1, 2, \ldots, k-1);$$
$$|S_{n_i,m_i}(x_{p_k} - x_{p_{k-1}})| < \varepsilon_k y^*\,(i = 1, 2, \ldots, k-1).$$

The series $\sum_k |x_{p_k} - x_{p_{k-1}}|$ converges. Take $\lambda_k \to \infty\,(\lambda_{k-1} < \lambda_k < k)$ such that the series $\sum \lambda_k |x_{p_k} - x_{p_{k-1}}|$ converges and set

$$x = \lambda_1 x_{p_1} + \sum_{k=2}^{\infty} \lambda_k (x_{p_k} - x_{p_{k-1}}).$$

Applying the inequality $S_{n,m}(x_1 + x_2) \leqslant S_{n,m}(x_1) + S_{n,m}(x_2)$ we obtain:

$$S_{n,m}(x) - S_{n,m}(\lambda_k x_{p_k}) \leqslant \sum_{i=1}^{k-1} (\lambda_i - \lambda_{i-1})\,|S_{n_k,m_k}(x_{p_i})| +$$
$$+ \sum_{i=k+1}^{\infty} \lambda_i\,S_{n_k,m_k}(x_{p_i} - x_{p_{i-1}}) \leqslant \sum_{i=1}^{k-1} i\,\varepsilon_i y^* + \sum_{i=k+1}^{\infty} i\,\varepsilon_i y^* < K y^*,$$

whence

$$|S_{n_k,m_k}(x) - \lambda_k \bar{y}| \leqslant K y^* + 2\lambda_k \varepsilon_k y^* < 3 K y^*.$$

Hence follows (if we take into account that $\bar{y} > 0$ and $\lambda_k \to \infty$) that the sequence $U_n(x)$ is not bounded which contradicts our assumption (that this sequence is bounded).

Remark 1. Note that the limit operation $U(x)$ belongs to H_t' but does not necessarily belong to H_0^0 even in the case when all $U_n \in H_0^0$.

Remark 2. If in the space Y a distance is defined (for the sake of simplicity we suppose Y to be of type B_2) then the condition that the

sequence $\{U_n(x)\}$ would be (t)-[(o)]-bounded for every x. in theorem 6. can be replaced by a simpler (and more easily) condition. Namely it is sufficient to suppose that a non negative upper semicontinuous function $p(x) \geqslant 0$ exists defined in X and such that

$$\| U_n(x) \| \leqslant p(x) \text{ [corresp. } \| \sup(|U_1(x)|, \ldots |U_n(x)|) \| \leqslant p(x)]$$

for every n and every $x \in D$.

Theorem 7. Let the set $D \subset X$ be dense in X and suppose that for every $x \in X$ such $x_0 \in D$ exists that $|x| < x_0$. Let further U_n be a sequence of positive operations (t)-converging [(o)-converging] in D. Then the sequence U_n converges everywhere in X.

Proof. The sequence U_n is (o)-bounded. In fact let $x' \in X$; then there exists such $x_0 \in D$ that $x_0 \geqslant x'$. But then for any x such that $|x| < x'$ we have $|U_n(x)| \leqslant U_n(x_0) \leqslant \sup_n U_n(x_0)$. Hence follows that an (o)-bounded set $\{x\}$ ($|x| \leqslant x$) is transformed into (o)-bounded set $\{U(x)\}$. If we now set $\{x\}$ ($|x| \leqslant x'$) is transformed into (o)-bounded apply Theorem 5 we come to the desired conclusion, q. e. d.

Remark. A theorem recently published by Bailey [6] (Theorem 5) is a particular case of Theorem 7.

Mathematical Institute
of the University of Leningrad.

Received
22 XII 1936.

REFERENCES

[1] L. Kantorovič, C. R. Acad. Sci. URSS. III, № 1 (1936). [2] Kantorovič, Lineare halbgeordnete Räume, Rec. Math. t. 2 (44), № 1 (1937). [3] S. Banach, Théorie des opérations linéaires, 79, Warszawa (1932). [4] S. Mazur and B. Orlicz, Studia Math., 4, 152—157. [5] J. v. Neumann, Trans. A. M. S., 37, 1—20 (1935). [6] Bailey, Duke Math. Journ., II, 2, 287—303 (1936).

Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1937. Volume XIV, № 5

MATHÉMATIQUES

SUR UNE PROPRIÉTÉ DES ENSEMBLES MINIMA

Par Heinrich HILMY

(Présenté par S. N. Bernstein, de l'Académie, le 5 I 1936)

Considérons un système d'équations différentielles:

$$\frac{dx_i}{dt} = X_i(x_1, \ldots, x_n) \qquad (i = 1, 2, \ldots, n)$$

que nous appelons système dynamique.

Nous considérons la variable indépendante t comme représentant le temps et les variables $x_1, \ldots, x_n$ comme les coordonnées d'un point p se mouvant dans l'espace euclidien à n dimensions E^n.

Supposons que les seconds membres des équations différentielles satisfont, dans un certain domaine $D \subset E^n$ aux conditions, qui entrainent les théorèmes généraux de l'existence et de l'unicité des solutions, ainsi que le théorème de la dépendance continue des solutions des conditions initiales.

Les mouvements du système dynamique sont caractérisés par les trajectoires décrites dans E^n par les points $p \subset E^n$. Nous désignons la position du point p au moment t par $f(p, t)$; $f(p, 0) = p$.

Si A est un ensemble quelconque de E^n, ce symbole $f(A, t)$ désigne l'ensemble de points $\{f(p, t)\}$ où $p \subset A$.

L'ensemble M est dit invariant, si $f(M, t) = M$ pour toute valeur réelle de t.

Désignons par $S(x, \varepsilon)$ le voisinage sphérique du point x, que nous appellerons pour abréger «ε-voisinage de p».

Les recherches bien connues de Birkhoff ont établi l'importance fondamentale dans la dynamique générale des ensembles dits minima qui sont étroitements liés avec les mouvements recurrents. L'ensemble invariant, borné et fermé $\sum$ est dit minimum, s'il n'admet aucun sous-ensemble vrai, possédant les mêmes propriétés c'est-à-dire étant invariant et fermé. Nous allons démontrer une propriété des ensembles minima qui permet de donner l'évaluation supérieur de leur dimension.

2. Soit $\mathfrak{M}$ un ensemble arbitraire invariant et fermé dans E^n (pouvant en particulier coïncider avec E^n) et M un sous-ensemble invariant de $\mathfrak{M}$. Nous dirons que le point $x \subset M$ est un point intérieur de l'ensemble M par rapport à $\mathfrak{M}$ s'il est possible d'indiquer un nombre $\varepsilon > 0$ suffisamment petit, pour que $S_{\mathfrak{M}}(x, \varepsilon) \subset M$; $S_{\mathfrak{M}}(x, \varepsilon)$ désigne dans ce cas le voisinage de x relatif à l'ensemble $\mathfrak{M}$. Tout point $x \subset M$ qui n'est pas un point

intérieur de l'ensemble M est dit point frontière de cet ensemble par rapport à $\mathfrak{M}$.

Désignons par le symbole M' l'ensemble de tous les points frontières de M et de $\mathfrak{M} - M$ par rapport à $\mathfrak{M}$; l'ensemble M' sera dit la frontière de l'ensemble M.

Lemme. La frontière M' d'un ensemble invariant $M \subset \mathfrak{M}$ est un ensemble invariant et fermé.

Il est connu de la théorie générale des ensembles de points que la frontière de tout ensemble est un ensemble fermé. Par conséquent il nous suffit de montrer l'invariabilité de l'ensemble M'.

Soit $p = M'$ et $f(p, t)$ le mouvement déterminé par le point p. Donnons nous un nombre arbitraire $\varepsilon > 0$ et un nombre positif arbitrairement grand T. En vertu du théorème sur la dépendance continue des mouvements des conditions initiales on peut indiquer, pour tout ε et T, un nombre $\delta > 0$ suffisamment petit pour que l'on ait:

$$f[S(p, \delta), t] \subset S[f(p, t), \varepsilon],$$

pour toute valeur de t satisfaisant à l'inégalité $|t| \leqslant T$.

Mais $f[S(p, \delta)\ t]$ contient les points des ensembles M et $\mathfrak{M} - M$, par conséquent l' ε-voisinage de $f(p, t)$ jouira également de la même propriété si $|t| \leqslant T$. Rappelons-nous que ε et T sont arbitraires et indépendants et nous arrivons à la conclusion que $f(p, t) \subset M'$ pour tout t, si $p \subset M'$; ceci veut dire que l'ensemble M' est invariant.

3. Théorème. Si l'ensemble $\mathfrak{M}$ contient l'ensemble minimum $\sum$, *ses points n'appartiennent qu'à l'un des types suivants: ou tous les points de l'ensemble* $\sum$ *sont des points frontières ou bien il sont tous des points intérieurs.*

Admettons que l'ensemble $\sum$ contient des points des deux types. Désignons par $\sum'$ la frontière de l'ensemble $\sum$. L'ensemble $\sum'$ étant un ensemble fermé, il en découle que $\sum' \subset \sum$. Vu nos suppositions l'ensemble $\sum'$, qui, en vertu du lemme précédant est invariant et fermé, serait en même temps un sous-ensemble vrai $\sum$, ce qui contredit la définition de l'ensemble minimum.

Conséquence I. Si un ensemble minimum $\sum$ est situé dans l'espace euclidien n-dimensionel E^n sa dimension est au plus égale à n—1.

En effet, admettons que la dimension de $\sum$ est égale à n. Dans ce cas l'ensemble borné et fermé $\sum$ devrait nécessairement contenir aussi bien des points intérieurs par rapport à E^n que les points frontières. Mais, en vertu du théorème précédent ceci est impossible.

Conséquence II. Si un ensemble minimum $\sum$ est situé dans une multiplicité M^* (au sens de la théorie des ensembles) fermée connexe, à n dimensions, on a $\sum = M^*$, ou bien la dimension de $\sum$ est au plus égale à $n - 1$.

En effet, si l'on a $\sum \neq M^*$, l'ensemble $\sum$ doit nécessairement contenir des points frontières par rapport a M^*, car $\sum(\overline{M^* - \sum}) \neq 0$ en vertu de la connexité à M^* ($\overline{M^* - \sum}$ désigne la fermeture de $M^* - \sum$). Si nous admettons dans ce cas que la dimension de $\sum$ est égale à n, l'ensemble $\sum$ contiendrait également des points intérieurs, ce qui est impossible.

Manuscrit reçu
le 5. I. 1937.

Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1937. Volume XIV, № 5

PHYSICS

MEASUREMENT OF COSMIC RAYS IN THE STRATOSPHERE, AT MAGNETIC LATITUTE 35°

By S. N. VERNOV (VERNOFF)

(Communicated by S. I. Wawilow, Member of the Academy, 21. XII. 1936)

The study of cosmic rays at various latitudes has shown the intensity of cosmic rays to depend on magnetic latitude. According to Compton's ([1]) measurements, the intensity of cosmic rays at sea level is 14% greater at latitudes above 49° than it is near the magnetic equator. According to measurements made by Compton, and also by Bowen, Millikan and Heher ([2]), the effect of latitude increases considerably with height, reaching as it does 33% for an altitude of 4360 m (Compton). A stronger effect of the earth's magnetic field on cosmic rays at a hegiht of 4360 m would indicate the presence in a beam of cosmic rays reaching the atmosphere of corpuscular rays of a smaller energy. According to Clay's ([3]) data, at a latitude of 20° and at a height of 15 km, cosmic rays produce 12 ions per 1 cm^3 in 1 sec., i. e. only 1/40th of what they produce at the same height, but at a latitude of 52°. The very precise measurements of Bowen, Millikan, Korff and Heher ([4]) are, however in disagreement with Clya's data. According to those authors, at the magnetic equator and at a height of only 29 000 feet, cosmic rays produce as many as 50 ions per 1 cm^3 in 1 sec. This value is only twice as small as the ionization produced by cosmic rays at the same heigth and a latitude of 52°. In the opinion of Bowen, Millikan, Korff and Heher, the absence of any increase in the longitude effect with height between Peru and the Philippines would indicate that such cosmic radiation as reaches regions adjacent to the equator is not of a corpuscular nature.

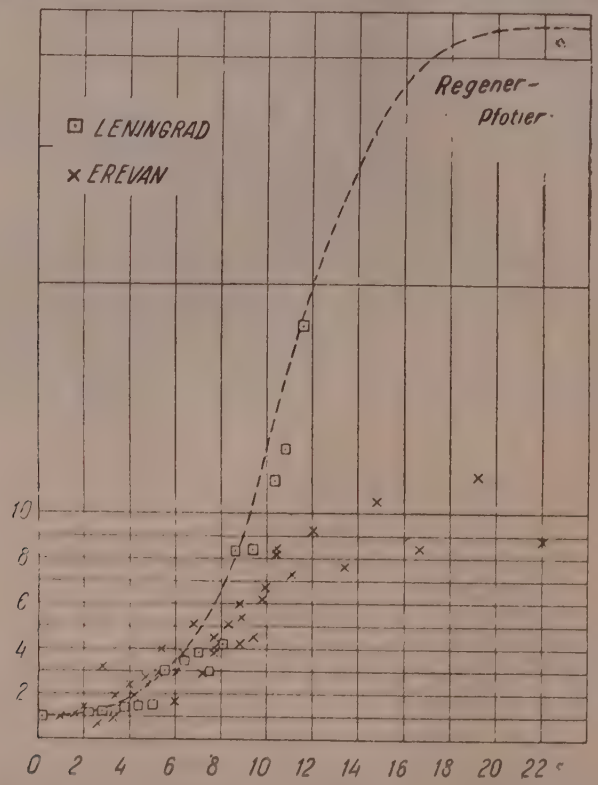
The study of cosmic rays at various latitudes in the stratosphere is therefore of great importance at the present time.

Since it is highly improbable that a self-recording apparatus used in such investigations (in regions with a low magnetic latitude) might be recovered after its flight into the stratosphere, the writer has designed an apparatus that would make it possible to transmit by radio to earth the data relating to the intensity of cosmic rays at various altitudes ([5]).

The problem of designing the apparatus transmitting by radio the data on the ionization produced by cosmic rays at great altitudes was dealt with also in the articles of Doan and Benade ([6,7]).

In the apparatus suggested by the writer, the radio signals are produced by a transmitter located in a radio sounding-balloon of Prof. P. A. Molcha-

nov's design. The intensity of cosmic rays is measured with Geiger-Muller counters. The apparatus is provided with a special chemical thermo-regulator, which maintains a constant temperature in the inside to within 5°. Every, such apparatus contains two counters of a different size. A barograph is used to make the switchings, as a result of which the number of radio signals corresponds either to the number of discharges in the smaller counter or to the number of discharges in both counters. The moments of the switchings well detectable when the observations are analysed give indications as to altitude.



The radio signals are received at two points, the number of radio signals being counted by 3–4 observers. The apparatus described above is 11 kg in weight, i. e. much less then the one suggested before for the recording of cosmic rays by the coincidence method; it would therefore be more suitable for the measurements of cosmic rays in the stratosphere, at various latitudes. The trial flights of the apparatus at Slutsk (near Leningrad) have shown a satisfactory agreement of the data as to the increase of the intensity of cosmic rays with height obtained at Leningrad with those obtained by Regener. During one of the flights, the signals were not only transmitted by radio, but were at the same time registered by self-recording apparatus of a special design. The fact that the data transmitted by radio agree with those automatically recoreded show that the radio transmission of data on the intensity of cosmic rays does not introduce any errors.

With a view to studying the dependence of the intensity of cosmic rays on latitude at great heights, an expedition to the city of Erevan (magnetic latitide 35°) was organized in 1936 by the Academy of Sciences of USSR and Institute of Aerology of the Main Geophysical Observatory.

All works concerning the flights of apparatuses and the reception of radio signals were carried out by collaborators of the Institute of Aerology under the guidance of Prof. P. A. Molchanov, who personally took part in the investigations. A new system was adapted for the ascent, the balloons being bounded in the form of bunch, what has permitted the apparatuses to attain great altitudes. The measurements of the intensity of cosmic rays at various heights, as obtained by the flights of apparatuses, are given in the figure. Since, in the first moments of flight, a change in the wave-length of the radio transmitter is to be expected, the number of discharges in the Geiger-Müller counters had been artificially increased with the help of a piece of radioactive ore attached to the apparatus. At a height of 9—10 km the ore came off. At the moment of the fall of the ore, the number of discharges was abruptly changed, this change in the number of discharges being used as a test of the sensitivity of the device during the flight. The intensity of cosmic rays at low altitudes was thus determined as the difference between the observed number of discharges and the number of discharges due to the radiation of the ore. Owing to this the precision of measurement at low altitudes is not great, and the individual points are too far removed from one another. For a height of 960 m, the number of spontaneous discharges in the counters was taken to be that determined in laboratory. The figure shows the data obtained with counters of different sizes. The reduction factor was determined by a comparison of the number of spontaneous discharges and the sensitivity of the various counters to γ-rays. Calculations have shown that the correction for the differences in the shape of the counters ought not to have any vital importance. The data thus obtained would indicate that the intensity of cosmic rays in the stratosphere is much lower at a latitude of 35° than it is at higher latitudes. The difference begins to be perceptible at a height of 9 km. At 12 km (the maximum height of the Leningrad flights), the intensity of cosmic rays at a latitude of 35° appears to be $2^1/_2$ times less. If our own data for latitudes above 12 km were compared with the results obtained by other authors, the difference for heights above 12 km would be no less than threefold. The great differences in the intensity of cosmic rays at various latitudes would prove the presence, in cosmic radiation, of a considerable number of corpuscular rays of an energy below $5 \cdot 10^9$. The results obtained by the writers are not at variance with the data obtained by M. Cosyns as to the measurement of the latitude effect in the stratosphere([8]).

On the other hand, however, the considerable growth of intensity with height at a latitude of 35° is somewhat surprising. At a latitude of 35°, only corpuscular rays of an energy above $5 \cdot 10^9$ can be present. A considerable number of these rays must have an energy above 8.10^9. In order to account for the great increase in the intensity of cosmic rays with height at a latitude от 35°, a considerable loss of energy consequent upon the passage of corpuscular rays through matter must be postulated. This lends probability to the assumption of the existence of a γ-component in cosmic radiation. To solve this problem, the intensity of cosmic rays in the stratosphere must be measured in regions adjacent to the magnetic equator.

In conclusion, I wish to express my sincere thanks to Academician S. I. Wawilow for the unfailing interest he took in my work, his helpful suggestions and the organizing of the expedition. I also am greatly indebted to Prof.

P. A. Molchanov for his valuable suggestions and help in designing the apparatus and organizing the flights at Slutsk and Erevan.

My thanks are due to A. B. Mironov for his friendly help in carrying out the work.

The writer takes this opportunity of placing on record his deep gratitude to the scientific institutions of Armenia, and more specially to N. M. Kocharyan, for the help rendered to the Expedition in carrying out its work.

P. N. Lebedev Physical Institute
of the Academy of Sciences of the USSR.
Institute of Aerology
of the Main Geophysical Observatory.

Received
21. XII. 1936.

REFERENCES

[1] A. H. Compton, Phys. Rev., **43**, 387 (1933.) [2] J. S. Bowen, R. A. Millikan a. H. V. Heher, Phys. Rev., **44**, 248, (1933). [3] J. Clay, Physica, 1, 363 (1934). [4] J. S. Bowen, R. A. Millikan, S. A. Korff a. H. V. Heher, Phys. Rev., **50**, 579 (1936). [5] S. Vernoff, Phys. Rev., **46**, 822 (1934); Nature, **135**, 1072 (1935). [6] J. M Benade a. R. L. Doan, Phys. Rev., **47**, 198 (1935). [7] R. L. Doan, Rev. Sci. Inst., **7**, 400 (1936). [8] M. Cosyns, Nature, **137**, 616 (1936).

Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1937. Volume XIV, № 5

PHYSIQUE

ABSORPTION DU SON PAR LES CRISTAUX A DES TEMPERATURES ÉLEVÉES

Par A. S. KOMPANEIETZ

(Présenté par A. F. Ioffe, de l'Académie, le 10.I. 1936)

Les oscillations propres des atomes, constituant les cristaux, peuvent être décomposées en ondes planes courantes, et chaque onde est déterminée par un vecteur ondulatoire $\vec{f}$ et la frequence $\omega(\vec{f}) \equiv \omega_f$. Les amplitudes des ondes représentent alors les coordonées normales du système. Si la température est assez élevée l'énergie moyenne tombant sur chaque coordonnée normale est kT, et la fluctuation moyenne de l'énergie est aussi kT. Il est évident que l'ondulation sonore avec la fréquence ω_f excitée artificiellement dans le cristal doit avoir l'énergie moyenne $E_f \gg kT$ pour être considérée comme sonore.

Supposant l'énergie potentielle quadratique dans les déplacements relatifs des atomes, il faut considérer les oscillations propres des différents $\vec{f}$ comme complètement indépendantes l'une de l'autre; donc le son, une fois excité dans la grille, existera éternellement sans extinction. C'est pourquoi les membres cubes de l'énergie potentielle sont responsables pour cette dernière aussi que ceux d'un ordre supérieur.

La fonction distributrice $W(E_f)$, perturbée par les anharmonismes est décrite par l'équation différentielle suivante

$$\frac{\partial W}{\partial t} = \sum_{ff'f''} \omega_f c_{ff'f''} \frac{\partial}{\partial E_f} \left[E_f E_{f'} E_{f''} \left(\frac{\partial W}{\partial E_f} \omega_f + \frac{\partial W}{\partial E_{f'}} \omega_{f'} + \frac{\partial W}{\partial E_{f''}} \omega_{f''} \right) \right] \qquad (1)$$

déduite par Peierls selon la méthode de Plank et Fokker. Ici

$$f + f' + f'' = 0 \qquad (2)$$

$$\omega_f \omega_{f'} \omega_{f''} = 0. \qquad (3)$$

Puisque $\vec{f}$ représente une onde sonore, on peut le considérer comme très petit par rapport à f' et f'', vecteurs ondulatoires des oscillations de Debye ($\omega_f \approx 10^3$, $\omega_{f'} \approx 10^{13}$!), et le transformer (3) en

$$v|f| + \left(\frac{\partial \omega_{f'}}{\partial \vec{f}} \vec{f} \right) = 0 \qquad (4)$$

(v étant la vitesse du son).

Certes les petits f' et f'' satisfont les relations (2) et (3), automatiquement. Mais l'influence réciproque des sons est négligeable. De (4) on voit

que la théorie envisagée est inapplicable au modèle linéaire, par ce qu'il n'existe pas de résolution pour (4). Le modèle à trois dimensions a quelques branches $\omega_{f'}$ optiques et acoustiques. S'il existe en général une résolution de (4), elle ne peut appartenir qu'à une branche optique.

La fonction distributrice du moment initial soit représentée sous la forme

$$W_{t=0} = \prod_{f' \neq f} e^{-\frac{F_{f'}}{kT}} \delta(E_f - E_{0f}), \tag{5}$$

ce qui correspond à l'oscillation $\vec{f}$ excitée. La distribution deltoïde s'aplatit avec le temps, mais si l'anharmonisme est assez faible, on peut supposer les autres oscillations ce trouvant toujours dans un état d'équilibre thermique. En désignant la fonction distributrice de l'oscillation f par $w = w(x, \tau)$; $x = \frac{E_f}{kT}$; $\tau = kTc_{ff'f''}\omega_f^2 t$, on obtient en intégrant l'équation (4) pour toutes les $E_{f' \neq f}$:

$$\frac{\partial w}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial x}\left(x \frac{\partial w}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial x}(xw). \tag{6}$$

La résolution partielle de (6) est

$$w_n = e^{-n\tau} L_n(x)\, e^{-x}, \tag{7}$$

où $L_n(x)$ est le polynôme de Laguerre de l'ordre n, n est entier et positif, pour que (7) reste fini quand $x \to \infty$, $\tau \to \infty$. Pour le moment initial on a:

$$w(x, 0) = \sum_n a_n e^{-x} L_n(x) = \delta(x - x_0),$$

c'est-à-dire,

$$a_n = L_n(x) / (n!)^2,$$

et

$$w(x, x_0, \tau) = \sum_n \frac{e^{-n\tau}}{(n!)} L_n(x_0)\, e^{-x} L_n(x);$$

alors

$$\bar{E}_f = kT(1 - e^{-\tau}) + E_{0f} e^{-\tau} \approx E_{0f} e^{-\tau}, \tag{8}$$

selon la formule connue pour les polynômes de Laguerre. En substituant la représentation intégrale et la fonction génératrice des polynômes de Laguerre:

$$e^{-x} L_n(x) = \frac{n!}{2\pi i} \int \frac{e^{-z} z^n}{(z - x)^{n+1}}\, dz; \quad e^{-\frac{x\xi}{1-\xi}} = \sum_n \frac{\xi^n}{n!} L_n(x), \tag{9}$$

on reçoit:

$$w(x, x_0, \tau) = \frac{1}{2\pi i} \int \sum_n \frac{e^{-n\tau}}{n!} \left(\frac{z}{z - x}\right)^n L_n(x_0) \frac{dz}{z - x} = \frac{1}{2\pi i} \int \frac{e^{-z} e^{-\frac{x_0 z e^{-\tau}}{z - x}}}{1 - \frac{z e^{-\tau}}{z - x}} \frac{dz}{z - x}$$

où la déformation du contour d'intégration correspond au cercle de convergence de la série sous l'intégrale. On obtient finalement l'intégrale de Sonine

pour la fonction cylindrique de l'argument imaginaire de l'ordre 0:

$$w(x,\ x_0,\ \tau) = \frac{e^{-\alpha-\beta}}{2\pi i\,(1-e^{-\tau})}\int e^{-z-\alpha-\frac{\alpha\beta}{z-\alpha}}\cdot\frac{dz}{z-\alpha} = \frac{1}{1-e^{-\tau}}\,e^{-\alpha-\beta}\,I_0\left(2\sqrt{\alpha\beta}\right) =$$

$$= \frac{1}{1-e^{-\tau}}\,e^{-\frac{x_0}{e^{\tau}-1}-\frac{x}{1-e^{-\tau}}}\,I_0\left(2\sqrt{\frac{xx_0}{(e^{\tau}-1)\,(1-e^{-\tau})}}\right). \qquad (10)$$

Il est facile à observer que pour chaque $f(x,\ 0)$ initiale, l'équation (6) peut être résolue par

$$f(x,\ \tau) = \int f(x_0,\ 0)\,w(x,\ x_0,\ \tau)\,dx_0,$$

$w(x,\ x_0,\tau)$ étant la fonction de Green de l'équation (6).

A l'aide de l'intégral de Weber pour la fonction cylindrique, multipliée par $e^{-p^2x^2}$ il est facile à voir que (10) reste normé pour chaque moment. Avec $\tau = \infty$ (10) devient égale à e^{-x}, c'est-à-dire il s'établit la distribution de Boltzmann.

Le coefficient d'extinction est égal à

$$\omega_f^2\,c_{ff'f''}\,kT = 2a\,|f|,$$

quand f est assez petit, ce qui s'accorde avec les calculs de Peierls. Il est encore proportionnel à la température absolue.

2. Appliquons ce résultat à la propagation d'une impulsion dans une tige.

Supposons une tige semi-infinie unidimensionelle, ayant reçu à un moment initial $t = 0$ une impulsion au bout libre. Nous avons ces conditions limites:

$$u_{t=0} = 0; \quad \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_{x=0} = 0, \qquad (1)$$

et une condition initiale:

$$\left(\rho\frac{\partial u}{\partial t}\right)_{t=0} = P\delta(x), \qquad (2)$$

où P est une impulsion totale reçu par la tige. Puisque l'équation des ondulations longitudinales est

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{1}{\varphi^2}\frac{\partial^2 u}{\partial t^2},$$

nous avons une résolution partielle satisfaisant (1):

$$u_f = \sin\varphi\,|f|\,t\cos fx.$$

Pour satisfaire (2), prenons:

$$u = \int_{-\infty}^{+\infty}\alpha_f u_f\,df \qquad (3)$$

d'où

$$\alpha_f = \frac{1}{2\pi\varphi\,|f|} = \alpha_f^0$$

et

$$u = \frac{P}{\pi\varphi\rho}\int_0^{\infty}\frac{\sin\varphi ft\cos fx}{f}\,df = \frac{P}{\pi\varphi\rho}\begin{cases}\pi & ;\ x < \varphi t\\ 2 & \\ 0 & x > \varphi t\end{cases} \qquad (4)$$

$$\rho\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{P}{\pi}\int_0^{\infty}\cos\varphi ft\cos fx\,df = P\delta(x-\varphi t), \qquad (5)$$

c'est-à-dire l'impulsion se propage sans s'aplatir.

Pour tenir compte de l'extinction il faut se rappeler que l'énergie entière de l'oscillation f est

$$E_f = \frac{1}{2}\omega_f^2 a_f^2,$$

et comme E_f décroit exponentiellement, α_f doit aussi décroître exponentiellement:

$$\alpha_f = \alpha_f^0 e^{-\alpha f t}.$$

En substituant le dans (3), nous recevons à la place de (5).

$$\rho\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{P}{2\pi} at\left[\frac{1}{a^2t^2+(vt+x)^2}+\frac{1}{a^2t^2+(vt-x)^2}\right]- \\ -\frac{Pa}{2\pi v}\left[\frac{vt+x}{a^2t^2+(vt+x)^2}+\frac{vt-x}{a^2t^2+(vt-x)^2}\right]. \qquad (6)$$

Le rôle principal est celui du second membre, parce qu'il a un maximum aigu pour $x = vt$. Ce maximum est inversement proportionnel au temps et à la distance passée:

$$\left(\rho\frac{\partial u}{\partial t}\right)_{\max} = \frac{P}{1\pi at}. \qquad (7)$$

Or l'impulsion totale se conserve, ce qui n'est pas paradoxal, si on se rappelle qu'elle dépend linéairement de $\frac{\partial u}{\partial t}$, tandis que l'énergie en dépend quadratiquement; c'est-à-dire, que l'intégrale de la densité énergétique devient nulle quand l'intégrale de la densité de l'impulsion fortement aplatie reste finie.

Institut physico-technique.
Dniepropetrovsk.

Manuscrit reçu
le 10 I 1937

Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1937. Volume XIV, № 5

PHYSIQUE

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE SUR LE SPECTRE COMBINATOIRE DU TÉTRACHLORURE DE CARBONE A L'ÉTAT LIQUIDE ET GAZEUX

Par S. A. UKHOLIN

(Présenté par L. I. Mandelstam, de l'Académie, le 28. XII. 1936)

Ce travail continue l'étude des raies combinatoires d'ordre supérieur, commencée dans notre laboratoire. Il est consacré à la variation de ces raies en fonction de la température (1). Jusqu'à présent l'influence de la température sur la diffusion combinatoire a été étudiée dans un grand intervalle seulement pour le quartz à l'état cristallin (2). Pour les liquides, on s'est toujours limité à de petites variations de température(3). Plus récemment, lorsque nos expériences étaient déjà terminées, a paru un travail d'Ananthakrischnan (4) où cet auteur étudie l'influence de la température sur les raies combinatoires du CCl_4 jusqu'à 200° C et constate un certain élargissement des raies du 1-er ordre. Ananthakrischnan ne donne aucune indication sur les raies d'ordre supérieur.

J'ai étudié les raies combinatoires du 1-er ordre et d'ordres supérieurs du CCl_4 dans l'intervalle 50—270° C. Les considérations usuelles font prévoir que, la température croissant, l'intensité relative des raies d'ordre supérieur doit augmenter sensiblement.

Le tétrachlolorure de carbone se trouvait dans un tube de quartz de 15 mm de diamètre à parois épaisses, pouvant résister à une pression de 50 atm. Le dispositif expérimental était du type de Wood. En une heure et demie (durée d'exposition dans mes expériences), le CCl_4 liquide chauffé à plus de 250° C se décompose et se colore sensiblement. C'est pourquoi je ne suis pas allé avec le CCl_4 liquide au dela de 250°C. Le CCl_4 gazeux a été étudié à des températures allant jusqu'à 270°C et des pressions allant jusqu'à 25 atm. J'ai constaté qu'à ces températures, relativement élevées, l'intensité des raies du 2-me et du 3-me ordre, comparée à celle des raies du 1-er ordre, est beaucoup plus grande que dans les expériences de G. Landsberg et V. Malyšev, faites à la température ordinaire (20°).

Evaluée grossièrement, l'intensité des raies du 2-me et même du 3-me ordre est voisine de celle des raies du 1-er ordre.

Il convient de noter que toutes les raies observées sont très faibles. C'est pourquoi je donne mes appréciations quantitatives à titre préliminaire; elles seront précisées ultérieurement.

Je remets également à une note ultérieure la discussion théorique de mes observations.

Les résultats des mesures sont reproduits dans les tableaux 1 et 2:

Tableau 1

Spectre de diffusion du CCl_4 liquide à 250°C. Lumière incidente: $\lambda = 4358$ Å. Fréquences propres: $A = 217$ cm^{-1}, $B = 313$ cm^{-1}, $C = 458$ cm^{-1}, $D_1 = 760$ cm^{-1}, $D_2 = 791$ cm^{-1}

Combinaison	Fréquences calculées	Fréquences mesurées	Remarque (porte aussi sur le tableau 2)
$C - B$	145	144	Le spectorgraphe était à faible dispersion; les raies étaient peu intenses, assez diffuses et entourées d'un fond lumineux; c'est pourquoi les fréquences n'ont pu être déterminées avec beaucoup de précision. Dans certains cas une erreur de l'ordre de 10—15 cm. est possible. On peut donc estimer que dans l'ensemble les fréquences mesurées et calculées s'accordent dans les limites de l'erreur expérimentale. Mais dans certains cas il est impossible de comparer les fréquences mesurées et calculées.
$D_1 - A$	543	558	
$D_2 - A$	574		
$2B$	626	641	
$B + D_1$	1 073	1 060	
$B + D_2$	1 104	1 110	
$B + 2C$	1 229	1 231	
$C + D_1$	1 218		
$2A + D_2$	1 217		
$2B + D_1$	1 386	1 386	
$3C$	1 374		

Les fréquences des raies D_1 et D_2 entrent dans la plupart des fréquences combinatoires de 2-me et 3-me ordre. C'est ce qui a déjà été remarqué pour les spectres d'absorption infra-rouge [5].

Tableau 2

Spectre de diffusion du CCl_4 gazeux à 270°C, pression 25 atm. Lumière incidente: $\lambda = 4358$ Å *(v. rem. du tab. 2)*

Combinaison	Fréquences calculées	Fréquences mesurées
$C - B$	145	148
$2B$	626	618
$2D_2$	1 582	1 582
$D_2 + B$	1 104	1 101
$D_1 + C$	1 218	1 224
$2A + D_1$	1 217	
$2C + B$	1 229	
$3C$	1 374	1 378
$2B + D_1$	1 386	
$2D_2 + A$	1 799	1 795

L'influence de la température sur les raies du 1-er ordre est analogue à celle observée par G. Landsberg et L. Mandelstam pour le quartz [2]. La température croissant, (jusqu'à 170°) on constate d'abord la croissance habituelle de l'intensité des satellites anti-stokes et un élargissement des raies; ensuite les raies qui correspondent aux diverses fréquences s'élargissent de sorte que, à 250° C, les raies $\Delta\nu = 760$ cm^{-1} et $\Delta\nu = 791$ cm^{-1} se confondent. De plus on observe pour la raie $\Delta\nu = 217$ cm^{-1} une diminution de la densité d'image sur la plaque photographique; il est douteux qu'elle puisse être entièrement attribuée à l'élargissement de la raie. Il semble de plus que la variation d'intensité est d'un caractère légèrement différent pour les satellites stokes et anti-stokes. Ce phénomène est particulièrement net dans le CCl_4 gazeux.

Institut de physique de l'Université.
Laboratoire d'optique. Moscou.

Manuscrit reçu
le 28. XII. 1937.

LITTÉRATURE CITÉE

[1] G. Landsberg et V. Malyšev, C. R. Acad. Sci. URSS, III (XII), № 8 (1936). [2] Gr. Landsberg et L. Mandelstam, ZS. f. Ph., **60**, 364 (1930). [3] P. Daure, C. R., **188**, 1605 (1929); L. S. Ornstein u. J. Renvald, Z. S. f. Ph., **57**, 539 (1929); K. I. Krischnan, Nature, **122**, 650 (1928). [4] Ananthakrischnan, Current Science, **4**, № 12, 868 (1936). [5] C. Schaefer u. Kern, ZS. f. Ph., **78**, 609 (1932).

Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1937. Volume XIV, № 5

PHYSIQUE

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE SUR L'ABSORPTION DES ONDES ULTRA-SONORES DANS LE BENZÈNE ET LE TÉTRACHLORURE DE CARBONE

Par P. BAŽULIN

(Présenté par L. I. Mandelstam, de l'Académie, le 13. I. 1937)

Dans une communication préliminaire(1) j'ai déjà signalé qu'on ne peut observer de variation notable du coefficient d'absorption des ondes ultrasonores dans le CCl_4 dans l'intervalle de température 20°—50°.

J'expose aujourd'hui les résultats de mesures du coefficient d'absorption, effectuées avec le CCl_4 dans l'intervalle 18—76° C, et avec le benzène dans l'intervalle 18—80° C. Les mesures étaient effectuées par la même méthode qu'auparavant (2).

Les résultats des mesures de l'influence de la $t°$ sur le coefficient d'absorption α pour le benzène et le CCl_4 sont donnés dans les tableaux 1,2 et 3. Les mesures étaient effectuées à la fréquence $\nu=11\ 470$ kHz [pour les deux liquides le coefficient α est proportionnel au carré de la fréquence dans le domaine de fréquences 5 000—11 500 kHz(1)].

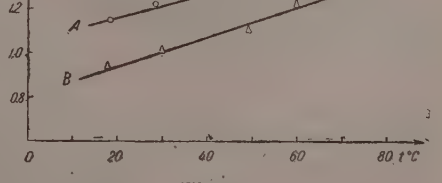


Fig. 1.

Dans le tabl. 1 sont exposés les résultats des mesures effectuées avec du benzène fourni par la firme Kahlbaum; dans le tabl. 2, avec du benzène d'autre provenance. Les écarts dans les valeurs absolues du coefficient dans ces deux cas sont dûs probablement à la présence de légères impuretés.

Ces résultats ont été portés sur la fig. 1, l'axe des abscisses indiquant la température, l'axe des ordonnées, le coefficient d'absorption α. On voit que l'absorption croît à peu près linéairement avec la température et augmente d'environ 50% dans le domaine de température étudié.

Notons que les mesures de Chr. Sörensen(3) à la fréquence $\nu=950$ kHz n'indiquent pas l'influence de la température sur la valeur de α et montrent une certaine croissance de α à la fréquence $\nu=530$ kHz.

Dans le tabl. 3 et fig. 2 sont données quatre séries de mesures dans le CCl_4.

La première série (courbe 1 de la fig. 2) se rapporte aux mesures, effectuées en échauffant le liquide de telle façon que sa $t°$ n'atteignait pas le point d'ébullition (75.5—76°C).

Tableau 1

№	t°C	α observé
1	18.5	1.15 ± 0.02
2	28—28.5	1.22 ± 0.04
3	48.2	1.32 ± 0.04
4	54.5	1.34 ± 0.06
5	61.5—62	$1.37 \pm 0,04$
6	71	1.42 ± 0.05

Tableau 2

№	t°C	α observé
1	17—18	0.94 ± 0.02
2	30	1.01 ± 0.02
3	49.5	1.10 ± 0.02
4	60—60.2	1.22 ± 0.04
5	70.5—71	1.30 ± 0.03
6	74.2—74.4	1.28 ± 0.06
7	80	1.41 ± 0.05

La deuxième série (courbe *II* de la fig. 2) a été obtenue par des mesures effectuées après une ébullition peu prolongée du liquide. Dans les deux séries suivantes la durée de l'ébullition était augmentée.

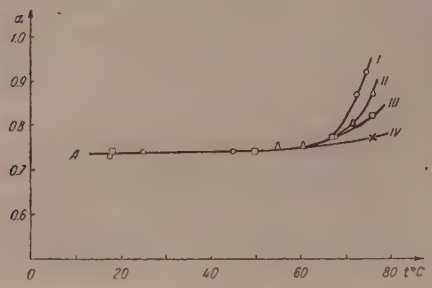


Fig. 2.

On voit qu'on peut observer une croissance de α près du point d'ébullition. Pourtant cette croissance s'efface et disparaît presque entièrement si l'on échauffe d'abord le liquide jusqu'à ébullition et effectue ensuite les mesures en refroidissant graduellement le liquide.

L'interprétation probable de ce phénomène est la suivante: les gaz dissous dans le liquide commencent à se dégager en petites bulles lorsqu'on approche du point d'ébullition. La présence de ces bulles (ou généralement de corpuscules d'autre densité que le liquide) implique l'absorption des ondes ultra-sonores par frottement entre le liquide et les corpuscules, comme l'a démontré S. Rytov dans son travail encore non publié.

Tableau 3

№	I série		II série		III série		IV série	
	t°C	α	t°C	α	t°C	α	t°C	α
1	17—17.8	0.73 ± 0.03	54.8	0.75 ± 0.03	18	0.74 ± 0.04	76	0.77 ± 0.05
2	25	0.74 ± 0.02	60.5—61	0.75 ± 0.02	49.8	0.74 ± 0.05	—	—
3	43—47	0.74 ± 0.02	71.5—72	0.80 ± 0.05	67	0.77 ± 0.05	—	—
4	67—68	0.77 ± 0.02	76	0.87 ± 0.06	76	0.82 ± 0.06	—	—
5	72—73	0.87 ± 0.03	—	—	—	—	—	—
6	74—75	0.92 ± 0.04	—	—	—	—	—	—

Cette interprétation permet d'expliquer que, comme il a été déjà signalé, l'absorption complémentaire des ondes ultra-sonores disparaît lorsqu'on a fait bouillir le liquide préalablement. L'effet de l'ébullition préalable sur la valeur α déjà observé par Chr. Sörensen [4] peut être attribué à une cause analogue. Si cette interprétation est exacte, on doit conclure que α ne varie que très peu avec la température dans le cas du tétrachlorure de carbone.

Laboratoire d'Optique.
Institut de Physique
de l'Académie des Sciences de l'URSS. Moscou

Manuscrit reçu
le 8. I. 1937.

LITTÉRATURE CITÉE

[1] P. Bažulin. Phys. ZS. d. Sowjetunion, **8**, 354 (1935). [2] P. Bažulin, C. R. Acad. Sci. URSS, III, 285 (1936). [3] Chr. Sörensen, Ann. d. Phys., **27**, 70 (1936). [4] Chr. Sörensen, Ann. d. Phys., **26**, 121 (1936).

Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1937. Volume XIV, № 5

BIOPHYSIQUE

THÉORIE THERMIQUE DES CHANGEMENTS DE LA SENSIBILITÉ VISUELLE PÉRIPHÉRIQUE PRODUITS PAR LES CAUSES GÉOPHYSIQUES

Par P. P. LASAREFF, de l'Académie

1. Les travaux éxécutés par Gambourceva, Semenovych et moi[1] ont démontré que la sensibilité maximum au cours de la vision périphérique varie périodiquement pendant un an, pendant un jour et change le long du méridien. À chaque mois de l'an, à chaque heure du jour et à chaque latitude du méridien correspond la sensibilité définie.

Dans mon laboratoire on a observé beaucoup de fois les changements de la sensibilité des centres sous l'influence de leur refroidissement ou de leur échauffement [2].

J'ai admis que le changement de la température normale du cervau produit l'abaissement de la sensibilité des centres cérébraux et représente la cause des convulsions dépendant des variations de la température du milieu ambiant [3].

Il est intéressant d'étudier théoriquement les changements de la sensibilité des organnes des sens durant un an, pendant un jour et le long du méridien, en admettant que c'est la température de l'air qui agit sur le cerveau et produit les variations de sa sensibilité. Les recherches théoriques de ces influences sont le but du présent travail.

2. Nous connaissons que la température de l'air à la surface de la terre varie périodiquement pendant un an avec un maximum au mois de juillet et un minimum au mois de février. Les variations de la température dépendent de la latitude du lieu d'observation: au nord les variations sont beaucoup plus grandes qu'au sud.

Le tableau 1 donne la température moyenne t pour la latitude $\varphi = 50°24'$ aux différents mois (janvier—I, fevrier—II etc.) [4]:

Tableau 1

Mois	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
Température t . .	—26.6	—20.8	—8.4	1.3	9.3	17.3	19.1	16.5	8.9	0.0	—11.2	—19.3

La valeur de φ a été choisie égale à 50°24′ parce que la valeur limite de la sensibilité E_0 au cours de la vision périphérique a été bien étudiée à Moscou ($\varphi = 55°50'$) et à Jalta ($\varphi = 44°30'$). φ égale à 50° 24′ est intermédiaire entre les latitudes de Moscou et Jalta.

3. Sur le tableau 2 nous donnons au cours d'un an les variations de la sensibilité limite maximum. Les valeurs de E_0 sont empruntées de mon travail et de celui de Gambourceva et Semenovych (5).

Tableau 2

Mois	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
E_0	0.83	0.85	0.92	1.00	0.86	0.70	0.65	0.72	0.96	0.98.	0.92	0.86

4. Nous admettons que le changement de la sensibilité au cours d'un an dépend de la variation de la température du milieu ambiant. D'après les données des tableaux 1 et 2 nous exprimons E_0 en fonction de la température t.

Sur le tableau 3 est reproduite cette relation.

Pour avoir une dépendance complète de E_0, et de la température t, à partir de —26° jusqu'à +19° il suffit de prendre les valeurs de E_0 et de t qui correspondent aux 7 mois (depuis janvier jusqu'à juillet).

Tableau 3

Mois	I	II	III	IV	V	VI	VII
Température t . .	—26.6	—20.8	—8.4	1.3	9.3	17.3	19.1
E_0	0.83	0.85	0.92	1.00	0.86	0.7	0.65

Sur la fig. 1 les abscisses sont t et les ordonnées E_0. Les valeurs de E_0 observées entre I et VII mois sont représentées par petits cercles.

Si la théorie thermique est juste E_0 observée à partir du mois d'août jusqu'au mois de décembre doit coincider avec la courbe représentant la dépendance de E_0 et t, déduite des observations entre le mois de janvier et le mois de juillet.

Le tableau 4 reproduit la relation entre la température t et la valeur E_0 pour les mois VIII—XII.

Tableau 4

Mois	VIII	IX	X	XI	XII
Température t . .	16.5	8.9	0.0	—11.2	—19.3
E_0	0.72	0.96	0.98	0.92	0.36

Les valeurs de E_0 prises du tableau 4 sont représentées sur la fig. 1 par des croix.

Nous voyons que les valeurs de E_0 mesurées durant les mois I—VII et celles observées durant les mois VIII—XII coïncident avec la même courbe, ce qui démontre que la théorie thermique de la variation annuelle de la sensibilité visuelle E_0 est conforme à l'éxpérience.

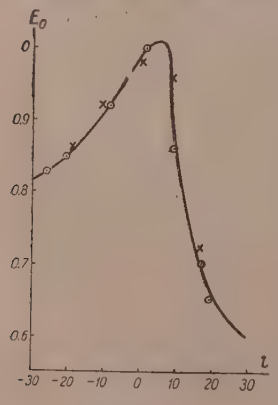


Fig. 1.

5. De la fig. 1 et du tableau 4 on conclut que la sensibilité limite E_0 a un maximum correspondant à la température du milieu ambiant égale à 1.3°.

Dans mes travaux antérieurs(6) j' ai démontré que E_0 varie avec la température du cerveau ayant un maximum à la température normale du sang de l'animal ou de l'homme. Si la température du cervau devient plus haute ou plus basse que la température normale du sang, E_0 atteint des valeurs moindres qu'à la température normale. Nous devons donc conclure qu'avec la température 1.3° de l'air le cerveau reçoit la température normale optimum.

6. Nous admettons que la théorie thermique des variations de la sensibilité E_0 du cerveau s'applique aux changements de E_0 le long du méridien. Nous savons en effet que la température moy-

enne de l'air varie avec la latitude et d'après notre hypothèse cette variation est la cause des changements de E_0 observés aux différentes latitudes. Sur le tableau 5 nous donnons les températures moyennes T_φ observées aux latitudes φ (7). En même temps le tableau 5 contient les valeurs de E_0 correspondant aux températures T_φ du milieu. Ces valeurs sont reçues par la méthode d'interpolation graphique d'après les données de la fig. 1.

Tableau 5

φ	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90°
T_φ	25.9	26.4	25.6	20.3	14.0	5.6	—0.8	—9.9	—16.5	—20.0
E_0	0.62	0.61	0.62	0.65	0.75	1.10	0.96	0.92	0.87	0.85

D'après le tableau 5 on construit la courbe ayant pour les abscisses les latitudes φ et pour les ordonnées, E_0 correspondant aux latitudes φ. De cette courbe on trouve qu'à la latitude $\varphi=53°$ environ on observe un maximum. Cette latitude représente un optimum pour les fonctions cérébrales liées avec les sensations simples. Peut-être cet endroit du globe est le lieu le plus favorable pour le développement de la culture humaine.

La même courbe permet de trouver E_0 pour les latitudes de Moscou et de Jalta. Ces données sont reproduites sur le tableau 6.

Tableau 6

Lieu d'observation	Moscou 55°50′	Jalta (Crimée) 44°30′
E_0 (calculé d'après la théorie)	1.2	0.82
E_0 (observé par T. N. Tschigevskaia)	1.2	0.68

La coïncidence n'est pes très bonne, mais nous observons seulement les valeurs moyennes tandis qu'on doit prendre les changements de E_0 le long du méridien pour chaque mois.

D'après les données d'Arrhenius (8) représentant les températures au mois de janvier et au mois de juillet à des différentes latitudes φ on peut calculer E_0 aux mêmes latitudes pour les mêmes mois. Nous donnons dans le tableau 7 les valeurs de E_0 pour les latitudes septentrionales 0,20, 40, 60, 80°, calculées d'après la théorie thermique et correspondant au mois de janvier et au mois de juillet.

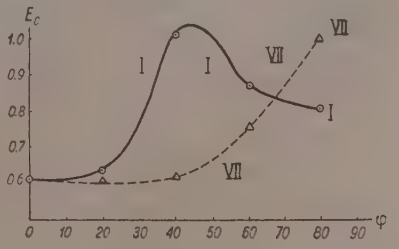


Fig. 2.

Tableau 7

φ		0	20	40	60	80°
E_0	janvier (I)	0.61	0.64	1.01	0.87	0.81
	juillet (VII)	0.61	0.60	0.62	0.76	1.00

La fig. 2. donne une représentation graphique des changements de E_0 á des différentes latitudes pour les mois I et VII.

Au mois de juillet on observe l'augmentation continue de E à partir de l'équateur jusqu à la latitude $\varphi=80°$.

Au mois de janvier il y a un maximum de E_0 à la latitude $\varphi=44°$.

Les valeurs de E_0 pour Moscou et pour Jalta reçues par l'interpolation graphique pour les mois de janvier et juillet sont données sur le tableau 8.

Tableau 8

Janvier (I)			Juillet (VII)		
E_0 (Moscou)	E_0 (Jalta)	$\frac{E_0 \text{ (Moscou)}}{E_0 \text{ (Jalta)}}$	E_0 (Moscou)	E_0 (Jalta)	$\frac{E_0 \text{ (Moscou)}}{E_0 \text{ (Jalta)}}$
0.72	0.64	1.12	0.91	1.04	0.87

Nous voyons que la valeur E_0 au nord n'est pas toujours plus grande que celle au sud et les valeurs relatives de E_0 sur les deux points du méridien dépendent du mois pendant lequel les mesures de E_0 sont exécutées.

Cette circonstance explique les résultats observés par P. P. Pavlov à Moscou et à Cacivelli (Crimée).

7. La température de l'air au point déterminée du globe varie pendant la journée. D'après le tableau 3 (fig. 1), représentant E_0 en fonction de la température, et d'après les variations horaires de la température t on peut calculer la dépendance de E_0 de l'heure du jour (h).

Les variations déduites de la théorie thermique montre la même allure des valeurs de E_0 calculées et observées: le minimum s'observe à 3—4 h. du matin et, le maximum à 2h. après midi. Les variations absolues de E_0 sont inclues entre 0.96 et 1.02.

Académie des Sciences de l'URSS
Institut de géographie. Moscou.
Institut de médecine expérimentale. Sverdlovsk.
Institut A. M. Gorky de médecine expérimentale.
Section de biophysique. Moscou.

Manuscrit reçu
le 2. I. 1937.

LITTÉRATURE CITÉE

[1] P. Lasareff et A. Gambourceva, C. R. Acad. Sci. URSS, 170 (1934); P. P. Lasareff et M. R. Semenovych, C. R. Acad. Sci. URSS, IV (XIII), 9 (1936). [2] P. Lasareff, Scientia (1935). [3] P. Lasareff, Scientia. loc. cit.; П. Лазарев, Клиническая медицина, 890 (1932). [4] S. A. Arrhenius, Lehrbuch der kosmisch. Physik, Zweiter Teil, 553, Leipzig (1903). [5] P. P. Lasareff et M. R. Semenovych, loc. cit. [6] П. Лазарев, loc. cit., 891. [7] S. A. Arrhenius, loc. cit., 512. [8] S. A. Arrhenius, loc. cit., 513.

Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1937. Volume XIV, № 5

BIOPHYSIQUE

SUR L'ADAPTATION AU COURS DE LA VISION PÉRIPHÉRIQUE CHEZ LES ENFANTS NORMAUX ET IMBÉCILES

Par P. P. LASAREFF de l'Académie, et I. A. LOURIÉ

1. Dans la note présente nous décrivons les résultats de recherches, entreprises pour l'étude de l'adaptation au cours de la vision périphérique chez les enfants normaux et imbéciles.

2. Pour l'étude de l'adaptation nous avons employé l'adaptomètre de P. Lasareff, construit dans les ateliers de l'Institut de diagnostique fonctionnelle et de la thérapeutique. Les observations binoculaires de l'adaptation visuelle périphérique ont été éxécutées avec une méthode usuelle permettant de mesurer aux différents moments la valeur de la sensibilité E et la représenter en fonction du temps t. On a calculé ensuite des valeurs observées de E la valeur de la sensibilité maximum limite E_0 à l'aide de la formule:

$$E = E_0 - E_1 e^{-\alpha_3 t} \qquad (1)$$

où E_1 est une constante dépendant de l'intensité de l'éclairage préalable des yeux et produisant l'adaptation rétinienne à la lumière, e est la base des logarithmes neperiennes et α_3 est un coefficient de la vitesse de la restitution du pourpre visuel.

3. Les différences essentielles de l'adaptation des enfants normaux et imbéciles sont les suivantes.

Les valeurs limites E_0 après un séjour dans l'obscurité trés longue (30—50 min.) montrent les fluctuations irrégulières dépendant de la labilité des centres nerveux du cerveau.

Chez les enfants normaux les fluctuations sont petites et ne dépassent pas 12% de la valeur moyenne de E_0.

Souvent E_0 reste même constant pendant 15—20 min. Sur le tableau 1 sont reproduites deux séries d'observations sur un enfant normal.

Tableau 1

	1-re série				2-me série			
t (min.)	45	50	55	60	45	50	55	60
E_0	77	77	77	77	77	87	87	87

Chez les enfants imbéciles E_0 montre les fluctuations beaucoup plus grandes. Les différences entre le maximum et le minimum de E_0 atteignent parfois 100% et même plus.

Le tableau 2 représente les fluctuations chez deux enfants imbéciles.

Tableau 2

t (min.)	33	40	47	51	56	60	K. V.
E_0	5.7	7.3	12.0	5.7	4.8	5.7	
t (min.)	35	40	45	50	55		E. J.
E_0	15.9	15.9	41.7	15.9	15.9		

4. Les valeurs moyennes de E_0 chez les imbéciles sont toujours plus petites que celles chez les enfants normaux de même âge.

5. L'imbécillité des enfants peut dépendre de beaucoup de causes. La forme des fluctuations et la valeur moyenne de E_0 ne donnent pas seules la possibilité de trouver les causes de l'imbécillité. En étudiant en même temps l'adaptation et les réflexes musculaires on peut parfois obtenir quelques indications sur la génèse de l'imbécillité.

Les expériences de A. A. Drubinskaia ont constaté que E chez les personnes qui avaient l'encéphalite montre un changement très caracteristique. Tandis que chez les personnes normales E après l'éclairage croît continuellement dans l'obscurité, les malades (encéphalite) montrent un maximum de E après 30—40 min. de séjour dans l'obscurité. Les valeurs de E décroissent après ce temps et deviennent très petites à 50—60 min. de l'adaptation à l'obscurité.

On observe les mêmes effets chez quelques imbéciles, ce qui démontre que le cerveau chez eux devient très fatigable.

Les encéphalites produisent les lésions du cerveau et ont une petite influence sur les centres des actions réflexes de la moelle épinière qui peuvent rester après cette maladie intacts. L'affaiblissement des fonctions corticales du cerveau, lié avec l'état normal de la moelle épinière, conduit à l'agrandissement des actions réflexes musculaires (Effet de Setschenow).

Nous reproduisons dans le tableau 3 les résultats des mesures de E chez un imbécile (E. J.) ayant les réflexes agrandis.

Tableau 3

t (min.)	9	11	14	16	22	26	31	36	45	50	55	60
E	6.1	2.0	10.6	12.0	9.1	12.0	5.7	4.3	2.0	2.0	5.7	2.0

La sensibilité du cervau est très affaiblie (les enfants normaux de cet âge ont $E_0 > 12$) et après 45 min. d'observation E_0 est chez l'imbécile étudié égale à 2.

L'agrandissement des actions réflexes montre que leurs centres restent intacts.

L'effet, décrit plus haut, peut dépendre des changements de l'état des centres corticaux et de l'existence de l'état normal de la moelle épinière. Nous rencontrons cette combinaison des lésions au cours de l'encéphalite et au cours de tels cas de siphilis quand seulement les centres du cerveau ont changés.

Si les causes morbides agissent en même temps et avec la même intensité sur les centres du cerveau et de la moelle épinière, les actions réflexes restent normales ou même affaiblies.

Cette relation de l'action du cerveau et de celle de la moelle épinière donne parfois les indications sur les causes possibles de l'imbécillité.

Section de biophysique
Institut A. M. Gorky de médecine expérimentale.
Moscou.
Laboratoire biophysique de la
Base scientifique du Commissariat du peuple
de la prévoyance sociale. Moscou.

Manuscrit reçu
le 2. I. 1937.

Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1937. Volume XIV, № 5

PHYSICAL CHEMISTRY

EQUILIBRIUM DIAGRAM OF THE TERNARY SYSTEM Na_2SiO_3—$PbSiO_3$—SiO_2

By K. A. KRAKAU, E. J. MUKHIN and M. S. HEINRICH

(Communicated by J. V. Grebenščikov, Member of the Academy, 5. I. 1937)

The system under investigation forms part of the system Na_2O—PbO—SiO_2, a partial study of which was published some time ago (1).

The choice of that system as an object of investigation has been determined by its interest for the optical glass industry, the glasses with a high percentage of lead forming the class of flints.

The present investigation belongs to the cycle of researches undertaken on suggestion of the Academician I. V. Grebenščikov, for the purpose of a thorough study of physico-chemical properties of simple glass forming silicate systems.

The system containing sodium presents a greater interest for the sake of comparison with other systems, because among ternary alkali-silicate systems a larger number of systems containing sodium oxide than those with potassium oxide have been studied.

Working Method

Two parallel methods, the static and the optical one, were used by us in the study of silicate systems.

The static method, originally worked out by American investigators (2) is used most extensively at present in the study of equilibrium diagrams of silicates, while the optical method is employed only as subsidiary to the static method.

In the case of the system under investigation, that does crystallize only with difficulty, most valuable data have been obtained with aid of the optical method, because not only the properties of the separated phases, but also the order of their separation may be determined in the process of crystallization.

The experiments were conducted according to the following scheme. The glasses were obtained by fusion of chemically pure SiO_2, PbO and Na_2CO_3 in a platinum crucible heated in an electric furnace. A preliminary determination of the most favourable crystallization temperature (close to the maximum of crystallization velocity and to that of the rate of crystal growth)

permits to shorten the time interval necessary for the crystallization of the glasses.

The last-mentioned determination was effected by placing the glassy samples in a platinum boat into a furnace presenting lengthwise an uneven but known temperature distribution (3). During the keeping of the boat it the furnace, the temperature of the zone where the crystallization started, was noted lying usually 50 to 100° lower the liquidus temperature. Next, the crystallization of the glass sample under investigation was carried out in a furnace having a constant and homogeneuos temperature. Now and again, the glass was being taken out of the furnace and investigated under the microscope in order to observe the progress of crystallization. The examination of a sample was made first without its breaking-down, thus permitting to observe most clearly the crystalline form of the phases separated. During the further progress of crystallization the study of crystals separated was made by the immersion method.

During the crystallization at the optimum temperature (50 to 100° below the liquidus), the separation of crystalline phases out of glass is effected in the same order as on cooling of the melt slow enough for the attainment of equilibrium.

This rule, first established by us, has been specially checked on over sixty samples. It holds for the whole system. The exceptions were observed only with glasses having a composition approximating that of the incongruent compounds (for details see below).

The crystallized samples obtained by the above method were then investigated by the static method in order to determine the temperature of complete disappearance of crystals (the liquidus), as well as the temperatures of disappearance of individual crystalline phases (for most samples).

Description of Ternary Compounds

In addition to the two-component silicates: $Na_2O \cdot SiO_2$, $Na_2O \cdot 2SiO_2$(4) and $PbO \cdot SiO_2$(5), the formation of five three-component silicate compounds was proved for the ternary system. These latter silicates give well-formed crystalls.

The formula of these compounds, as well as their principal properties, are given in the Table 1.

The formula of silicate IV may be written as a combination of two metasilicate molecules in proportion 1 : 2, viz. Na_2SiO_3; 2 $PbSiO_3$; silicate I may be represented as $Na_2Si_2O_5 \cdot 2PbSiO_3$; the formula of silicate V is interpreted as $Na_2Si_4O_9 \cdot 3PbSiO_3$. The silicate $Na_2Si_4O_9$ is not formed during the crystallization of the binary system, but some indications of its existence may be found in the literature(6). The compound $Na_2O.3P\,bO.6SiO_2$ is found in two modifications (Silicates II and III); its formula is analogous to that of the devitrite $Na_2O \cdot 3CaO \cdot 6SiO_2$. The formula assigned by us to the silicate VI is rather complicated, but the attempts to give simpler formula to this compound, e. g. $Na_2O.PbO_4SiO_2$, are in contradiction with experimental data and with analyses. The melting points of all these silicates are comparatively low. Even the relatively more refractory silicates II and V have melting points only a little in excess of 700°. The binary silicates have higher melting points: $Na_2O.2SiO_2$—876°, $Na_2O.SiO_2$—1088°, $PbO.SiO_2$—766° and $2PbO.SiO_2$—746°. Compounds I, V and VI melt incongruently but the corresponding crystallization areas lie near to the composition given for these. The other compounds that do melt congruently have a very flat maximum on the liquidus

Table 1

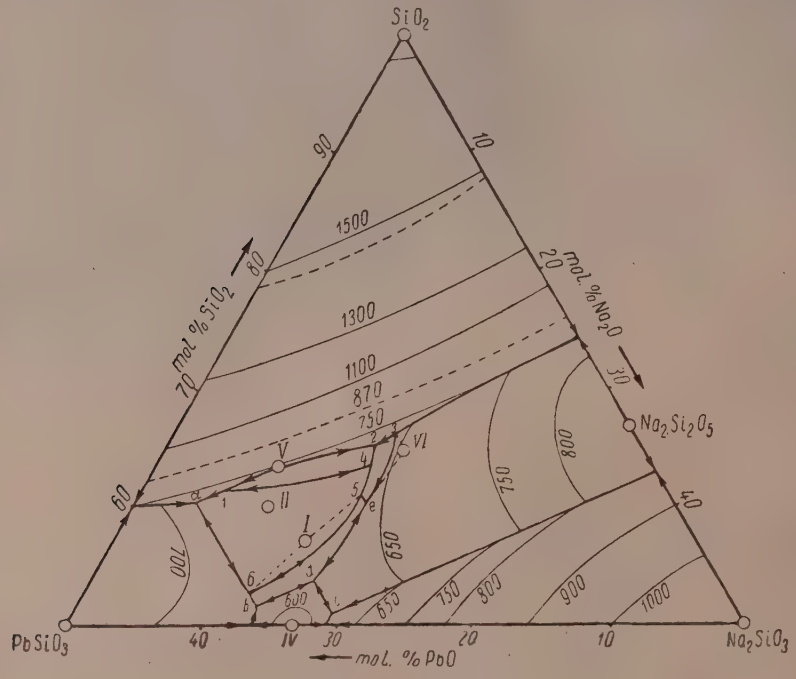
Crystal type	I	II	III	IV	V	VI
Composition	$Na_2O \cdot 2PbO \cdot 4SiO_2$	$Na_2O \cdot 3PbO \cdot 6SiO_2$	$Na_2O \cdot 3PbO \cdot 6SiO_2$	$Na_2O \cdot 2PbO \cdot 3SiO_2$	$Na_2O \cdot 3PbO \cdot 7SiO_2$	$3Na_2O \cdot 3PbO \cdot 11SiO_2$
Melting point °C	635 *	717	540 **	615	725 *	645 *
System	Rhombic	Tetragonal	Rhombic	Monocline	Hexagonal	Monocline
Crystalline form	Radial bunches of needles	Combination of a bipyramid with a prism of the II kind, drawn-out along the z-axis	Bipyramid	—	Combination of a rhomboeder with a pinacoid. Flattened out along the z-axis	Thin rhombic tablets
Cleavage	Perfect ‖ to the long dimension	Lacking	Marked	Perfect	Marked	Perfect ‖ to the side of the rhombus
N_g	1.782	1.707	1.744	1.790	1.750	1.681
N_p	1.744	1.704	1.719	1.691	1.726	1.617
Double refraction	0.038	0.003	0.025	0.099	0.024	0.064
Optical sign	—	+	—	—	—	—

* Decomposition temperature is given, the compound melting incongruently.
** Transformation temperature Cryst. III—Cryst. II is given.

surface. The compound $Na_2O.3PbO.6SiO_2$ exists in two polymorphous modifications II and III; the former is stable at temperatures above 540°, the latter, below; the area corresponding to the silicate III is lacking, because the transformation temperature lies lower than the eutectics of the system.

All the silicates possess very characteristic crystallographic and optical properties enabling them to be readily distinguished from each other (see Table 1).

Silicate II gives solid solutions possessing a restricted miscibility with $PbSiO_3$; refractive indices of silicate II crystals increase with larger percen-



tage of PbO, N_p increasing more rapidly (from 1.704 to 1.712) than N_g (from 1.707 to 1.709), and thus the crystals originally optically positive become optically negative. In the domain where N_p equals N_g the crystals are no more double refracting. Silicate V gives solid solutions having limited miscibility with silicate VI; refracitive indices are decreasing, N_g changes from 1.750 to 1.725, while the amount of double refraction is not changed noticeably.

Crystallization fields on the diagram of the system Na_2SiO_3—$PbSiO_3$—SiO_2.

There were studied over 150 samples in all, their composition being checked by chemical analysis. The whole diagram is divided into 9 crystallization fields, each corresponding to separation of one of the following com-

pounds as primary phase: SiO_2*, $PbO.SiO_2$, $Na_2O.SiO_2$, $Na_2O.2SiO_2$, $Na_2O.2PbO.3SiO_2$, $Na_2O.2PbO.4SiO_2$, $Na_2O.3PbO.6SiO_2$, $Na_2O.3PbO.7SiO_2$ and $3Na_2O.3PbO.11SiO_2$ (see Fig. and Table 1).

In the central part of the system the temperatures of the liquidus surface lie close to one another, the crystallization fields being small. On border lines separating the crystallization fields from each other the direction of falling equilibrium temperatures are shown by arrows.

In the system there are five ternary eutectics designed by letters on the diagram and six reaction points designed by Arabic numerals. The corresponding temperatures are given in Table 2.

Table 2

Designations on the figure	*a*	*b*	*c*	*d*	*e*	*1*	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*
Temperature °C	670	580	575	570	610	685	640	643	630	620	635

Silicates I, V and VI, melting incongruently, lie in adjoining crystallization fields: I in the II area, V in the SiO_2 area and VI in the $Na_2Si_2O_5$ area (see Fig.).

In the fields II and $Na_2Si_2O_5$ of the equilibrium diagram, dotted lines show the regions near the incongruents I and VI, in which the equilibrium crystallization takes place with full resorption of the primary phase and with formation of the incongruent.

We design these regions as «resorption regions».

In these regions, during the crystallization of glasses by holding at temperature 80—100° below that of decomposition of the incongruent an exception is found to the separation rule of crystalline phases as given above (see «Working Method»), namely, the crystals of the incongruent and not these of the primary phase are separated first.

If the crystallization is being conducted at higher temperature, the crystals of the primary phase are separated first from the glass, the crystallization proceeding as it does in equilibrium cooling, i. e. the rule given above is valid.

The diagram investigated by us shows the domains of easily fusible glasses, having small tendence to crystallization (devitrification). Highest devitrification temperature for these glasses lies at about 700° and below.

In conclusion, we deem it our duty to express our thanks to the Academician I. V. Grebenščikov for the lasting attention and interest shown by him to our work.

State Optical Institute.
Leningrad.

Received
5. I. 1937.

REFERENCES

[1] К. А. Кракау, Изв. сектора физико-химического анализа Академии Наук СССР. VIII, 331 (1936). [2] E. S. Shepherd a. G. A. Rankin, Am. J. Sci., 28, 293 (1909). [3] J. Ponomareff, ZS. anorg. Chem., 89, 383—392 (1915). [4] И. В. Гребенщиков и К. А. Кракау, Труды Госуд. оптического ин-та, вып. 45. [5] К. А. Кракау, Ibid. вып. 70. [6] S. C. Waterton, J. Soc. Glass Technol., 15, 354 (1931).

* For brevity's sake, the silica field has not been subdivided further according to the polymorphic modifications of silica. On the figure, the limits of fields for quartz, tridymite and crystobalite are shown by dotted lines.

Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1937. Volume XIV, № 5

PHYSICAL CHEMISTRY

THE $^3P^0$ - ^3P - TERM COMBINATION IN THE ARC SPECTRUM OF CERIUM

By S. FRISCH

(Communicated by D. S. Roždestvenskij, Member of the Academy, 7.I.1937)

The analysis of cerium spectrum as well as that of other rare earth spectra is difficult owing to complexity of the serial scheme and to extremely large number of lines. This latter fact leads to the appearance of large number of accidental coincidences of frequency differences masking true regularities. Thus the analysis of rare earth spectra based on wave length measurements alone becomes a practical impossibility. Some physical criteria must be made use of to disclose the serial relationships of the lines. Such physical criteria may be obtained in the first line from the study of the absorption spectra and of the Zeeman effect.

The absoprtion spectra of cerium vapour as well as those of praseodymium, neodymium and samarium have been obtained recently by Paul([1]). On the basis of these data Albertson([2]) made a fairly thorough analysis of the samarium spectrum. The spectra of the other rare earths investigated by Paul have not been discussed till now. The present author made an attempt to analyse the cerium spectrum. The absorption spectrum of cerium observed by Paul must result from a combination of terms of the neutral cerium atom (Ce I) corresponding to the normal electronic configuration, with terms corresponding to excited configurations. The normal electronic configuration of cerium (Ce I) should be either $4f(s5^2 5p^6)\ 5d\ 6s^2$ or else $4f^2(5s^2 5p^6)\ 6s^2$. Albertson (l. c.) holds for more certain that the former configuration is the normal one. Both configurations give single and triplet terms, the first configuration producing 20 individual terms, while the second gives 13.

Accordingly, the absorption spectrum of cerium is likewise complicated enough and has an intricate serial scheme. In fact, the number of lines observed by Paul exceeds 600. These lines give doubtless a large number of accidental coincidences of frequency differences, thus excessively interfering with the direct tentatives to establish the serial scheme of the lines. Therefore an isolated group of 40 intensive lines was chosen in the region $\lambda=3799$ A° to $\lambda=3578$ A°. These lines give a series of recurring frequency differences, thus permitting to draft a level scheme. Especially interesting among these lines are the five lines listed in the scheme 1.

Scheme 1

ν	27819.25	27438.70	27091.70	26744.61	26364.12
$\Delta\nu$	380.52	347.00	347.04	380.52	
	727.55		727.58		

It will be seen that the lines of this group on the scale of frequencies are placed in strict symmetry relative to the middle line.

Such symmetrical groups are well known in the spectra of some elements, for instance, in those of Al II, Sr I, of Ba I, etc. These groups result from a combination of two ^3P-terms with identical separations, one being even and the other odd. The above group of five Ce I lines may be likewise represented (see Scheme 2) as resulting from a combination of two ^3P-terms with intervals $\Delta\nu_1 = 347.04$ cm^{-1} and $\Delta\nu_2 = 727.56$ cm^{-1}. The interval ratio, is

$$\frac{\Delta\nu_2}{\Delta\nu_1} = \frac{727.56}{347.04} = 2.095,$$

in fair agreement with the theoretical interval ratio for $^3P_{0,1,2}$,-terms (=2).

Scheme 2

Terms	$3P_0^0$ 0.00	$3P_1^0$ 347.04	$3P_2^0$ 1074.60
	$\Delta\nu$	347.04	727.56
$^3P_0$ 27091.67	—	26744.61	—
$\Delta\nu_1$ 347.04		(347.09)	
$^3P_1$ 27438.71	27438.70	27091.70	26364.12
$\Delta\nu_2$ 727.56	(347.00)	(727.58)	
		(727.55)	
$^3P_2$ 28166.27	—	27819.25	27091.70
		(727.55)	

An elementary computation shows that the probability of such a symmetrical group (account being taken of the fulfilment of the interval rule) having a spurious origin does not exceed 10^{-3}. Thus it may be held that the symmetry of this group corresponds to a certain real regularity in the level scheme.

It remains to be investigated what electronic configurations correspond to the ^3P-terms deduced. Presence of two different ^3P-terms with strictly identical separations may not be expected beforehand in the spectrum of cerium (as it is in the spectra of Al II, SrI, BaI, etc). Nevertheless it is most probable that the terms

$$4f\,(5s^2\,5p^6)\,5d6s^2\,{}^3P^0_{0,1,2}$$

and

$$4f\,(5s^2\,5p^6)\,5f6s^2\,{}^3P_{0,1,2}$$

have identical separations. Accordingly, the group observed may be thought to result from the combination of just these terms. At the same time, it follows therefrom in accordance with Albertson that the normal configuration for Ce I is $4f\,(5s^25p^6)\,5d\,6s^2$.

Rare Earths'Commission. Physical Institute.
Academy of Sciences of the USSR.

Received.
7.I.1937.

REFERENCES

[1] F. W. Paul, Phys. Rev., **49**, 156 (1936). [2] W. Albertson, Phys. Rev., **47**, 370 (1935). Astrophys., J. **84**, 26 (1926).

Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1937. Volume XIV, № 5

CHIMIE

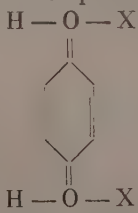
COMPOSÉS OXONIENS

COMPLEXES DES CHINONES AVEC HCL, H_3PO_4, CH_3COOH ET LEUR CHLORATION

Par V. V. ČELINCEV (TSCHELINZEFF), Membre correspondant de l'Académie

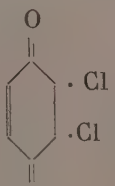
Le *p*-chinone ordinaire, comme nous avons communiqué, se dissout assez bien dans l'acide chlorhydrique concentré et forme une solution idéale. En premier lieu se forme un composé oxonien qui paraît éprouver ensuite de divers changements, dépendant de la concentration de l'acide, de la concentration du produit, de la température etc. Actuellement nous avons obtenu les mêmes produits avec l'acide phosphorique concentré, et l'acide acétique concentré.

La formule générale de tous ces complexes est la suivante:



Dans les solutions de l'acide chlorhydrique, phosphorique et acétique il se trouva qu'on peut bien traiter par le chlore pur ces substances jusqu'à l'obtention de divers chlore-derivés du chinone. Vu que les méthodes d'obtention des produits d'addition du chlore à chinone, décrites par Clark et Nef n'ont pas donné de résultats satisfaisants, nous avons décidé d'utiliser les solutions oxoniennes mentionées. Dans plusieurs conditions plausibles on peut obtenir des produits de substitution par suite de quoi on était obligé d'élaborer des conditions très exactes, afin d'obtenir des produits d'addition.

Pour obtenir Cl_2-cyclohexendione:



nous avons trouvé, après une série d'essais sur les solutions dans le chloroforme, des formes rigoureusement fixées du traitement dans les acides chlorhydrique et phosphorique, que nous exposons ci-après.

Les solutions oxoniennes représentent des milieux originaux qu'on n'utilisaient pas autrefois, mais comme il est reconnu, elles donnent de meilleurs résultats que les solutions chloroformiques.

Chloration dans le chloroforme

(D'après la méthode Clark et Nef).

En traitant par le chlore libre la solution dans le chlorophorme sous un fort refroidissement à l'aide d'un mélange de neige et de sel, il se précipite un produit jaune-verdâtre avec la température de fusion 102°.

Ce produit se distingue par une bonne solubilité dans l'eau chaude, mais à l'air il s'obscurcit.

Vu que ces caractéristiques ne correspondent pas à Cl_2-cyclohexendione (la température de fusion 146°, la couleur jaune-clair), nous avons essayé de traiter par le chlore pur le chinone dans les solutions de chloroforme à la température +10°. Mais nous avons obtenu comme résultat un produit brun-clair à la température de fusion 122°, qui aussi ne correspondait pas à Cl_2-cyclohexendione, quoique il se dissolvait dans l'eau chaude déjà avec une grande difficulté.

L'analyse du produit obtenu donna la teneur en chlore 19.84%, tandis que d'après la théorie pour le Cl_2-cyclohexendione il doit être 39. 60%.

De ces données il est évident que la chloration dans une solution chloroformique s'effectue avec peine et ne fournit pas un produit fixe.

Chloration dans l'acide HCl

(D'après nòtre méthode)

Les meilleures conditions pour obtenir le Cl_2-cyclohexendione se trouvèrent les suivantes: on prend de l'acide chlorhydrique jusqu'à dissolution complète du chinone, on dilue la solution obtenue par de l'eau 6 fois et puis on traite par le chlore libre à t° habituelle (la concentration HCl 5.6%).

En résultat il se précipite un produit crystallin luisant, d'une couleur dorée, à la température de fusion 146°; son analyse correspond à Cl_2-cyclohexendione.

Or, dans l'acide chlorhydrique moins dilué ou dans l'acide chlorhydrique concentré avec une teneur du chinone différente on obtient des produits beaucoup plus chlorinés.

Lorsqu'on dissout le chinone dans l'acide chlorhydrique à 33.5% et dilue ensuite cette solution 3 fois par l'acide chlorhydrique concentré, il se précipite au cours de la chloration un produit à la température de fusion 212°. Lorsqu'on dilue la solution obtenue dans de l'acide chlorhydrique à 33.5% 6 fois par de l'acide chlorhydrique concentré, alors il en résulte un produit à la température de fusion 280°. Dans le dernier produit la teneur en chlore correspond d'après l'analyse au tétrachlorderivé du chinone.

Les points de fusion des produits obtenus s'approchent: le premier, du produit d'addition—chinone tétrachloride (226°); le second, du produit de substitution—chloranile ou chlorchinone tétrasubstitué (286°).

Chloration dans l'acide PO_4H_3
(D'après notre méthode)

Dans l'acide phosphorique à 86% la chloration se produit beaucoup plus lentement que dans l'acide chlorhydrique; le produit de chloration ne se précipite pas longtemps, mais après une heure de traitement par le chlore libre il commence à se précipiter et, ce qui est surtout remarquable, directement sous forme de Cl_2-cylcohexendione avec la température de fusion 146°.

Le produit obtenu ne possède pas le même lustre que le produit de l'acide chlorhydrique, les cristaux sont plus petits, mais son caractère correspond à celui du précédent.

La teneur en chlore dans ce produit correspond à cyclohexendione.

Par l'essai de la chloration dans la solution de PO_4H_3 saturée par l'acide chlorhydrique sec fut obtenu un produit plus chloriné.

Chloration dans l'acide CH_3COOH

Dans une solution de l'acide acétique concentré, la chloration s'effectue assez fortement dès le commencement du processus, ne s'arrêtant pas au stade de Cl_2-cyclohexendione, c'est pourquoi ces solutions ne conviennent pas pour l'obtention du Cl_2-derivé.

Le produit de chloration dans l'acide acétique se précipite approximativement après une heure; il possède une couleur jaune-clair, un point de fusion 272°.

Dans l'acide acétique concentré saturé, par l'acide chlorhydrique sec, le produit de chloration se précipite beaucoup plus vite déjà après 5—10 minutes, mais la température de fusion est encore plus haute, à savoir, 284°.

La teneur en chlore dans ces produits correspond d'après l'analyse au chinone-tetrachloride ou chloraniline.

Le *p*-chinone non-substitué donne sous le traitement par aniline le phénylchinone-imine (avec 2 résidus d'aniline NHC_6H_5 outre cela avec NC_6H_5), qui se dégage d'après Zinke sous la forme de lames brunes bronzées, passant à la couleur du sang dans la solution de H_2SO_4 concentré.

Le Cl_2-cyclohexendione donne au traitement par aniline un produit analogue sous la forme de plaques sombres bronzées, mais qui se dissolvent dans l'acide H_2SO_4 concentré en virant, comme nous l'avons constaté, au violet-brillant.

Les méthodes élaborées par nous dans l'acide HCl et l'acide PO_4H_3 concentré peuvent être recommandées comme des méthodes commodes pour l'obtention des Cl-dérivés du cyclohexendione.

Manuscrit reçu
le 14. XI. 1936.

LITTÉRATURE CITÉE

[1] Tschelinzeff, C. R. Acad. Sci. URSS (1935).

Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1937. Volume XIV, № 5

CHEMIE

ÜBER EINEN NEUEN TYPUS VON KOMPLEX-VERBINDUNGEN DES IRIDIUMS

Von N. K. PŠENICYN

(Vorgelegt von N. S. Kurnakov, Mitglied der Akademie, d. 14. XII. 1936)

Das dreivalentige Iridium lässt in seinen Koordinationsverbindungen in einer bedeutenden Anzahl von Fällen Züge deutlicher Änlichkeit mit Verbindungen des Rhodiums, seines Analogons in der Familie des Platinmetalle, zutage treten. Indem diese Analogie vor allen Dingen auf der nahen chemischen Verwandtschaft der beiden Elemente beruht, findet sie häufig ihren Ausdruck nicht nur in der Identität der Formen der durch diese Elemente gebildeten Verbinundgen, sondern gleichzeitig auch in der Identität des chemischen Verhaltens, der inneren Struktur, der Gewinnungsmethoden u. a.

Bis in die jüngste Zeit hatte man den Eindruck, dass in diesem Sinne die Eigenschaft des Rhodiums, sogenannte Tripel-Verbindungen zu erzeugen, zu denen in erster Linie das der Formel $[RhCl_6](NH_4)_3 \cdot NH_4NO_3$ entsprechende Ammoniumchlornitrat des Rhodiums [zum ersten Mal gewonnen von F. B. Wilm(1) und von Leidie(2) in den achtziger Jahren des vorigen Jahrhunderts untersucht], gehört, eine Ausnahme bildet.

Bedeutend später kam O. E. Zwiaginzew(3), sich auf die Forschungsergebnisse über einige physikalische Eigenschaften dieser Verbindung, sowie auf die Erforschung der Wechselwirkungen von wassrigen Lösungen des Rhodiumchlornitrats mit Silber- und Quecksilbersalzen stützend, zu dem Schluss, dass dem Wilm-Salz folgende Struktur zuzuschreiben ist:

$$\begin{matrix} NH_4 \\ NH_4 \\ NH_4 \end{matrix}\left[\begin{matrix} Cl & & Cl\,NH_4 \\ Cl\,Rh & & Cl \\ Cl & & Cl \end{matrix}\right] NO_3$$

Die Salze dieses Typs, die gewissermassen als Ausnahme erscheinen, sind im Sinne der Erforschung ihrer inneren Struktur unbedingt von Interesse.

Berücksichtigt man die obenerwähnte Analogie der Verbindungen des dreivalentigen Iridums mit den Rhodiumverbindungen, so erscheint es wenig einleuchtend, warum das dreivalentige Iridium die Fähigkeit, Verbindungen dieses Typs zu bilden, nicht besitzt. Vor verhältnismässig kurzer Zeit ist es mir gelungen zu beweisen dass, bei einigen Veränderungen der Herstellungsbedingungen, welche gewöhnlich beim Ausscheiden des Rhodiumsalzes eingehalten werden, man eine Iridiumverbindung erzeugen kann, die in ihren Grundzügen ein Analogon des Rhodiumkomplexes ist.

Zur Erzeugung der Iridiumverbindung wird das Ammoniumchloriridit unter langsamer Erwärmung in einer für seine Auflösung notwendigen Menge Wasser aufgelöst, welches 5% stickstoffsaures Ammonium

enthält. Es muss hervorgehoben werden, dass man bei der Auflösung des Iridits unbedingt eine lange und starke Erwärmung vermeiden muss, da im letzteren Falle die Ausscheidung des Chlornitrats bedeutend zurückgeht.

Der erwärmten Lösung wird allmählich reines (wiederholt kristallisiertes) stickstoffsaures Ammonium hinzugegeben. Mit Steigerung der Konzentration des stickstoffsauren Ammoniums und der Abkühlung der Lösung scheiden aus ihr allmählich glänzende, grüne, sechseckige kleine Schuppen von Iridiumchlornitrat aus, die von der Mutterlösung auf üblichem Wege ausgesondert, mit Spiritus gewaschen und getrocknet werden können. Die Ausscheidung des Chlornitrats erreicht bei günstigen Voraussetzungen 50% der Theorie. Die Analyse des Chlornitrats hat ergeben:

Einwaage	Gew. Ir	Gew. AgCl
0.1106 g	0.0397 g	0.1770 g
0.1046 »	0.0373 »	0.1665 »
0.0990 »	0.0352 »	0.1589 »

Erhalten:	Theorie für $[IrCl_6](NH_4)_3 \cdot NH_4NO_3$
Ir—35.89%; 35.66%; 35.55%	Ir—35.75%
Cl—39.59%; 39.38%; 39.70%	Cl—39.40%

Die Bestimmung des Ammoniums mittels Komplexzerstörung durch Sieden mit KOH und Ammoniakniederschlag in 0.1 *n* HCl ergab für NH_4 13.17%, 13.25%; Theorie ergibt für $[IrCl_6](NH_4)_3 NH_4NO_3$—13.36% NH_4.

Die Verbindung lässt sich leicht in Wasser, indem sie dasselbe grün färbt, auflösen, enthält kein Kristallisationswasser und verändert bei Erwärmung im Thermostat bis 110° ihr Gewicht fast gar nicht. Mit Diphenylamin gibt sie eine Reaktion auf Stickstoffsäure. Mit Rubidium-Cäsiumsalzen bildet sie verhältnismässig schwerlösliche Niederschläge. Bei Einwirkung von stickstoffsaurem Silber und Nitrit des einwertigen Quecksilbers auf eine Chlornitrat-Lösung findet eine Ausscheidung amorpher Niederschläge, einer schwerlöslichen Quecksilber- und Silberverbindung, statt. Die molekulare elektrische Leitfähigkeit des Chlornitrats bei 15° (festgestellt von M. M. Jakšin hat gezeigt, dass es in einer wässrigen Lösung in fünf Ionen zerfällt.

Durch die kristallographische Untersuchung des Iridiumchlornitrats (durchgeführt von G. B. Bokij und Z. E. Burova) wurde eine grosse Ähnlichkeit desselben mit dem Wilm-Chlornitrat festgestellt, sowie die Zugehörigkeit der beiden zu ein und derselben isomorphen Gruppe.

Schlussfolgerungen. Zum ersten Mal ist durch Einwirkung des stickstoffsauren Ammoniums auf das Ammoniumchloriridit ein Komplex-Ammoniumchlornitrat des Iridiums, das die allgemeine Formel $[IrCl_6](NH_4)_3 \cdot NH_4NO_3$ hat, erzeugt worden. Die Erforschung der elektrischen Leitfähigkeit der wässrigen Lösungen dieser Verbindung, sowie der Reaktionen der Austauschzersetzung, hat gezeigt, dass die ausgeschiedene Verbindung ein Analogon zu dem Wilm-Salz ist.

Institut für allgemeine und anorganische Chemie.
Akademie der Wissenschaften der UdSSR.

Eingegangen
d. 14. XII. 1936.

ZITIERTE LITERATUR

[1] Th. Wilm, Ber., **16**, 3084 (1983). [2] Leidié, Ann. d. Ch. et Ph., XVII, 277 (1889); Bull. Soc. Chim., 50664 (1888). [3] О. Е. Звягинцев, Изв. Ин-та по изуч. платины, вып. 5, 182 (1927).

Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1937. Volume XIV, № 5

CHEMISTRY

ELECTROCHEMICAL INVESTIGATION OF THE ANTI-CORROSIVE PROPERTIES OF SODIUM NITRITE

By A. V. SOLOVJEV

(Communicated by V. A. Kistiakovskij, Member of the Academy, 17.XII.1936)

While studying the influence of anions on the formation of soda from solutions of sodium salts under the action of iron and air, we noticed that the anion of nitrous acid not only resists the formation of soda but also protects iron from corroding in water and, in certain concentrations, also in electrolytes of the type of $NaNO_3$, NaCl, Na_2SO_4, and certain others.

The phenomenon is in connection with the passivating action of $NaNO_2$.

The passivating action of $NaNO_2$ on iron may be explained by the fact that the ion NO_2 acts as an oxidizer causing a film of oxides on the metal.

In the process of oxidizing the metal, there occurs a reduction of the nitrite with the formation of NO, which in tis turn, as is known from the works of F. Rashig, combines with oxygen dissolved in the electrolyte:

$$4NO + O_2 \rightarrow 2N_2O_3 \rightarrow 2(NO + NO_2).$$

N_2O_3 enters into reaction with water, as a result of which nitrous and nitric compunds are formed:

$$2N_2O_3 + H_2O \rightarrow HNO_3 + HNO_2 + 2NO$$

The ions NO_3^- and NO_2^- formed in the solution enter into a secondary reaction, and so on.

During the disintegration of Na_2O_3, as also the reduction of NO_3^- by iron, NO_2 is being formed which, as shown by S. W. Young and E. M. Hogg (3), may be well adsorbed on the surface of iron. Occupying the active spots and partly oxidizing the surface of iron, nitrogen dioxide hinders the reaction of iron with active ions.

The oxidizing action of NO_2^- is still more marked on other metals than on iron: for example, a brilliant black film is formed on copper which preserves the metal from disintegration. On magnesium, a film of metallic colour, but with a yellow tinge in comparison with the basic metal*, is formed.

* It is characteristic for magnesium that small quantities of sodium nitrite preserve it better from dissolution in 0.5*n* NaCl than large. In concentrations of 0.125*n* NaCl+0.375*n* $NaNO_2$ the dissolution of magnesium takes place from active centers deep under the surface film, since the film of metal forming on the surface is not dissolved. We used this phenomenon in working out a new method of isolating the film of magnesium.

Nickel and aluminium, like iron, preserve their metallic lustre in a solution on $NaNO_2$ and do not undergo corrosion.

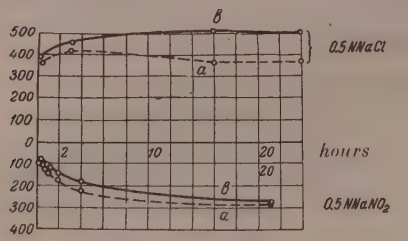
The electrochemical passivating action of sodium nitrite on metals is manifested in an «ennobling» of the potential.

Experiment showed that at 22° C, the potential of iron in a 0.5*n* $NaNO_2$ solution lowers* from —28 mV at the beginning of the experiment to —390 mV or higher after 48 hours, while in a 0.5*n* NCl solution it rises from, —376 mV to +500 mV.

The following curve shows the changes in potentials of iron graphically.

It is to be seen from the graph that between two homogeneous iron electrodes, one being deep in the electrolyte and the other at the electrolyte—air boundary, electromotive force arises.

At the end of five minutes after the beginning of the experiment, the difference in potentials between the upper and the lower electrodes in a 0.5*n* NaCl solution is equal to 9 mV; after 15 minutes, the difference in potentials is 27 mV and after 16 hours 130 mV**, the electrode at the electrolyte—air boundary being the cathode during the whole time. This phenomenon is explained by Academician Kistiakoskij on the ground that at the iron — electrolyte — air boundary an alkaline medium is formed, as a result of which iron at this place is protected from activation and even partly passivated, while deep in the electrolyte there occurs an activation of iron by sodium chloride. The difference of potentials is intensified by the slowness of diffusion of CO_2 and O_2 in the electrolyte.



Dynamics of the potential of iron in 0.5*n* NaCl and 0.5 *n* $NaNO_2$ solutions; *a* at the electrolyte — air boundary, *b* — deep in electrolyte.

In a 0.5 *n* $NaNO_2$ solution, the difference of potentials between electrodes is not great, since both electrodes are passivated, the electrode at the electrolyte—air boundary being sometimes more and sometimes less passive than the one deep in the electrolyte.

Consequently, the anti-corrosive properties of sodium nitrite consist, in the first place, in that it passivate iron and, in the second place, in that it establishes a constant potentials over the whole surface of the iron plate immersed in the electrolyte.

The passivating action of sodium nitrite is also observed under the joint action of strong electrolytes, as is to be seen from Table 1.

In a 0.25 *n* $NaNO_2$ + 0.25 *n* NaCl solution the potential of iron is somewhat less than in a 0.5 *n* NaCl solution; it is still less in a 0.375 *n* $NaNO_2$ + 0.125 *n* NaCl solution. In other words the passivating action of solutions containing NaCl and $NaNO_2$ on iron is increased by increasing the concentration of $NaNO_2$.

---

* Here is used the notation adopted by Academican Kistiakovskij, Lewis, and others, in which plus (+) is put before metals more actively dissolving and minus (—) before metals less actively dissolving.

** The difference in potential of upper and lower electrodes depends on whether there occurs a short circuit of these electrodes or not. If a short circuit is produced, a polarization for the electrodes results and the difference in potential falls. In graph 1 data are shown of the case in which the electrodes are not short-circuited.

Table 1

Dynamics of the Potential of Iron* in NaCl and $NaNO_2$ Solutions at a Temperature of 22°C

Potential of iron in 0.25 *n* NaCl+0.25 *n* $NaNO_2$ Solutions in mV		Time from beginning of the experiment	The potential of iron in a 0.125 *n* NaCl+0.375 *n* $NaNO_2$ solution in mV		Time from the beginning of the experiment
At electrolyte — air boundary	Deep in the electrolyte		At electrolyte — air boundary	Deep in the electrolyte	
— 68.5	—	2 min.	— 73.5	—	5 min.
—	— 31.5	4 »	—	— 67.5	6 »
— 86.8	—	22 »	— 86.5	—	14 »
—	— 46.5	19 »	—	— 89.6	15 »
—142.8	—	51 »	—111.5	—	32 »
—	—145.5	50 »	—	119.5	31 »
—224.5	—254.8	2 h. 30 min.	—141.5	—	1 h. 07 min.
—282.5	—293.5	5 h.	—	—154.5	1 » 08 »
—323.8	—358.8	18 »	—210.5	216.5	3 »
—305.5	—348.5	26 »	—267.5	262.5	6 »
—258.5	—208.5	66 h. 25 min.	—328.9	—352.9	19 »
			—349.1	—349.1	27 »
			—373.5	—362.2	67 »

The passivating of iron in a solution of sodium nitrite depends on contact with other metals. When there is contact with metals having a less noble potential, a gradual increase of the potential of iron occurs, i. e. its activation, but this activation is only partial and very weak and produces no corrosion of iron; the activation of iron in 0.5 *n* $NaNO_2$ solution is the greater the greater is the difference of potential between iron and the metal taken for contact.

When there is contact with zinc, the electrochemical potential of iron in a 0.5 *n* $NaNO_2$ solution rises from—28 mV at the beginning of the experiment to—125 mV after 216 hours. On contact with cadmium, the potential of iron falls to—70 mV, and with lead, to—110 mV.

The cathode is iron the whole time, while zinc, cadmium and lead undergo electrochemical dissolution.

It is noticeable that when brought into contact with nickel or, after the lapse of some time from the beginning of the experiment, with copper, the iron also takes on the character of cathode,as is evident from Table 2.

The capability of iron to take on the character of a cathode in a solution of sodium nitrite with metals extensively used in technics is an especially favourable property for the prevention of its corrosion.

On contact with metals having a nobler potential in a solution of $NaNO_2$, iron undergoes an anodic passivating; this accounts for the greater fall of its potential in comparison with that in the case of contact with metals having a less noble potential.

The partially activating action on iron of contact with metals having a non-noble potential (for example, with zinc) is due to hydrogen polarization. The positively charged hydrogen ions rush to the cathode and manifest a weak reducing action.

* The chemical composition of the admixtures contained in the iron was: C—0.09%; Si—0.017%; P—0.015%; Mn—0.64%; S—0.037%; Ni—0.25%.

Table 2

Influence of Contact with Ni and Cu on the Electrochemical Potential of Iron in a 0.5 *n* $NaNO_2$ Solution at a Temperature of 22°C

Electrochemical potential in mV		Time from beginning of the experiment	Electrochemical potential in mV		Time from beginning of the experiment
Fe	Ni*		Fe	Cu*	
−108.4	—	5 min.	−137	—	4 min.
—	− 74.4	6 »	—	−174.8	5 »
−217.8	−179.8	8 h.	−183.3	−225.2	6 h.
−318.5	−282.8	53 »	−339.8	−263.8	52 »
−312.9	−285.9	75 »	−309.8	−297.8	97 »
−397.8	−287.2	96 »	−313.4	−289.7	119 »
−306.6	−302.2	144 »	−353.3	−319.8	143 »
−304	−301.8	192 »	−331.7	−327.2	191 »

* Nickel and copper of Kahlbaum.

The anti-corrosive properties of the anion of nitrous acid ought to find a wide application in protecting metals from corrosion.

As will be seen in subsequent articles the use of nitrites in protecting metals from corrosion ought to be combined with the use of other anti-corrosive passivating compounds, for example, with silicates and others.

Conclusions

1. Experimentation has shown that the anti-corrosive properties of sodium nirtite, when acting jointly with strong electrolytes on iron and other metals, consists, first, in the passivating action of the NO_2^- ion on metals and, second, in its ability to establish a constant potential over the whole surface of the metal.

2. The strong passivating action of sodium nitrite accounts for the fact that, in a solution of sodium nitrite, the iron becomes the cathode, not only on contact with zinc and cadmium, but likewise on contact with lead, nickel and, after the lapse of some time from the beginning of the experiment, with copper.

3. The anion of nitrous acid ought to find an extensive application in protecting iron constructions, pipes, equipment for working metals, and the like, from corrosion.

In this respect it could be advantageously combined with other passivators.

For valuable advice and suggestions in the carrying out of this work, I desire to express my gratitude to Academician V. A. Kistiakovskij.

Colloido-Electrochemical Institute.
Academy of Sciences of the USSR.
Moscow.

Received
17. XII, 1936.

REFERENCES

[1] В. А. Кистяковский, ЖРФХО, VII, 97—106 (1925). [2] U. R. Evans, J. Chem. Soc., 1020—1040 (1927). [3] S. W. Young a. E. M. Hogg, J. Phys. Chem., 19, 617 (1915). [4] Н. А. Изгарышев, Электрохимия цветных и благородных металлов, 132 (1933). [5] А. В. Соловьев, Сборник научных работ комсомольцев Академии Наук СССР, 247, 248 (1936).

Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1937. Volume XIV, № 5

GÉOCHIMIE

DIAGRAMME GÉOCHIMIQUE DES PEGMATITES DES ARCS PRINCIPAUX DE CHAÎNES DE MONTAGNES DE L'ASIE CENTRALE

Par A. F. SOSEDKO

(Présenté par A. E. Fersman, de l'Académie, le 19. XII. 1936)

Les recherches de ces dernières années effectuées dans la partie centrale de la chaîne de montagnes de Turkestan, en Asie Centrale, ont conduit à la découverte d'un grand champ de pegmatites aux nombreux filons de pegmatite de différente composition. Malgré leur grande variété ces pegmatites ont beaucoup de commun. Leur gisement et leur composition présentent une série de régularités caractéristiques aussi bien pour chaque champ de pegmatites que pour leur ensemble.

Ce sont les régularités suivantes:

D'aprés leur composition minéralogique les pegmatites se divisent en zones qui correspondent à un moment determiné de la formation des pegmatites. D'après l'âge de leur formation à partir des pegmatites aux points de fusion élevés à ceux aux points de fusion bas on peut établir les zones suivantes.

1. Zone d'aplites.
2. » de biolites.
3. » de shorl.
4. » de shorl-muscovite.
5. » à tourmaline verte.
6. » à spodumène.
7. » à lépidolithe.
8. » à quartz rose.
9. » de greisen sans minerai.
10. » de greisen à cassitérite.

Plusieurs zones étant représentées dans le même filon, il en résulte une série de types de filons pegmatiques, caractérisés par des zones prédominantes:

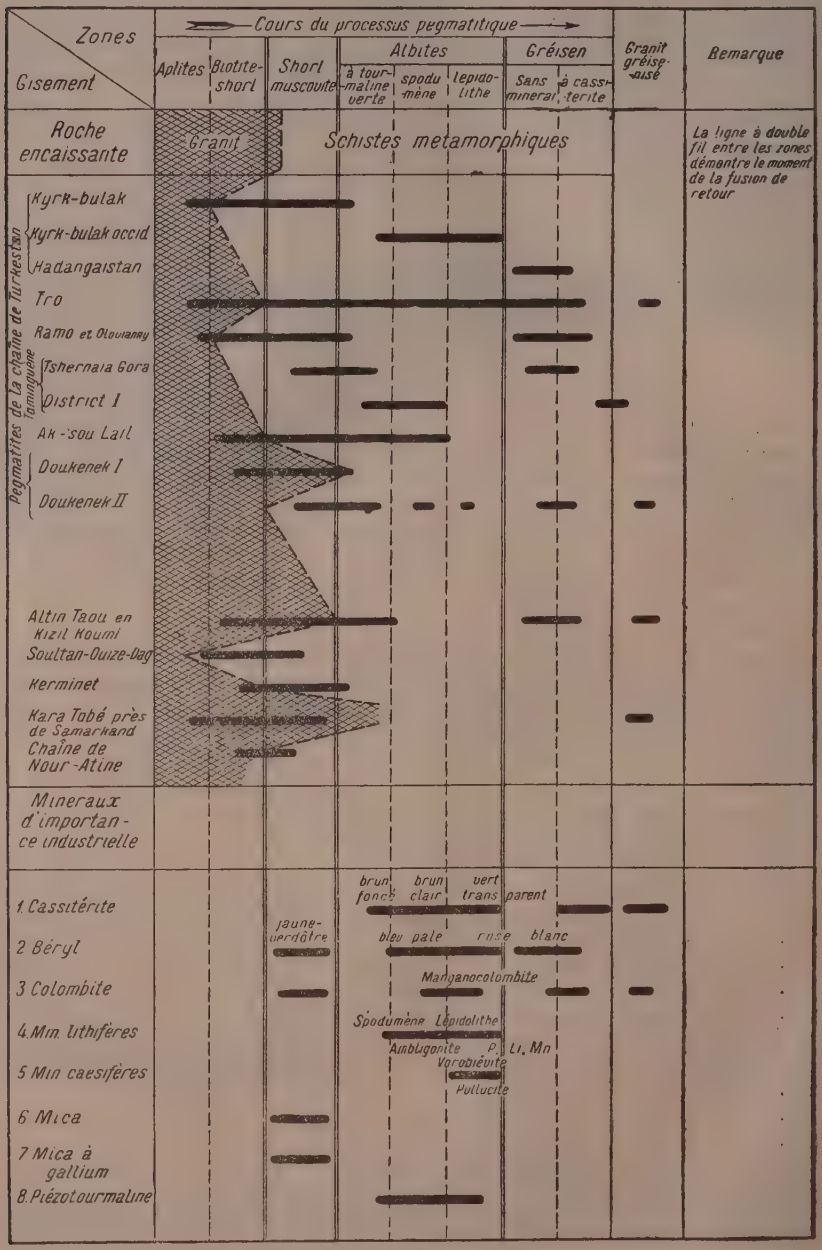
1. Type de biotite-shorl.
2. » de shorl-muscovite.
3. » d'albite-spodumène.
4. » d'albite-lépidolithe.
5. » de greisen.

Le diagramme ci-joint représente la suite de différents types de pegmatites rangés d'après le temps de leur formation.

DIAGRAMME GÉOCHIMIQUE

DES PEGMATITES DES ARCS PRINCIPAUX DES CHAINES DE MONTAGNES DE L'ASIE CENTRALE

PAR A F SOSSEDKO



La formation des pegmatites n'a point été un processus continu. Elle a été interrompue par l'activisation de la fusion pegmatique, qui faisait fondre des minéraux déjà formés et les substituait par des pegmatites de formation nouvelle. Cela se passait à la suite de l'acitivité accrue des minéralisateurs gazeux au fur et à mesure de la sédimentation des minéraux, ou bien par l'afflux du dehors des portions de pegmatites fondues, autres par leur composition. Ces moments sont indiqués dans le diagramme par des lignes doubles, séparant les types différents de pegmatites.

Le diagramme reflète à un certain point la distribution de différents types de pegmatites par rapport aux affleurements du granit de la partie axiale de la chaîne, les gisements de pegmatites aux points de fusion moins élevés se trouvant plus éloignés des granits que ceux aux points de fusion plus élevés. Cependant le diagramme montre parfois des déviations de cet ordre: ainsi, on trouve toujours le greisen dépourvu de minerais en société des pegmatites du type de shorl-muscovite, tandis que celui à minerais se trouve le plus souvent avec les albites.

Le diagramme contient les différentes pegmatites qui se trouvent dans des gîtes séparés et laisse voir que l'ensemble de types établis pour le champ n'est pas présent dans tous les points. Le diagramme permet aussi d'entrevoir la raison d'absence d'un tel ou tel type de pegmatites. Prenons, par exemple, la coupure de la ligne à Axou, bassin de la rivière Lailak, à Doukének, à Rama et l'absence de types de transition. Tenant pour établi que la chaîne de Turkestan ne possède qu'un seul champ de pegmatites, cette absence de quelques types s'explique facilement par la connaissance insuffisante du gisement. Il en résulte la nécessité d'activer les recherches. Les gîtes d'Altin-Taou, Sultan-Ouïse-Daga, de la chaîne de Nouratine, Kerminé démontrent un tableau différent—la ligne aboutit quelque part au milieu du champ de diagramme, tandis qu'à droite elle ne se montre pas du tout. Cela veut dire que les pegmatites aux points de fusion peu élevés y sont tout à fait absents. La question se présente, si ce n'est pas à cause de l'érosion qu'ils ont été eloignées; l'étude géologique de ces gisements confirme cette supposition. A part est le gîte de Kara-Tubé près de Samarkand. Quoique les pegmatites plus récentes que celles du type shorl-muscovite n'y sont pas désignés, la présence du granit greisenisé ne permet pas de faire la même conclusion que dans le cas d'Altin-Taou et conduit à la supposition qu'ils sont encore à trouver.

La partie inférieure du diagramme démontre les types de pegmatites qui portent ou peuvent porter les minéraux utiles pour l'industrie. Réunie à la partie supérieure, elle indique nettement la direction que doivent prendre les investigations quand une matière première est en question.

Ainsi, le diagramme ci-jo nt nous donne une représentation nette sur le caractère du champ de pegmatites tout entier et de ses parties distinctes et renferme une série d'indications précieuses et bien fondées sur l'endroit d'organisation des études et des prospections des types nécessaires de pegmatites ou d'autres minéraux nécessaires.

Un tel diagramme peut être dressé pour les pegmatites d'autres champs. Il est en parfaite concordance avec les régularités tracées par A. E. Fersman, de l'Académie, pour les pegmatites du granit (1932—1936).

Institut Lomonosov.
Académie des Sciences de l'URSS.
Moscou.

Manuscrit reçu
le 19. XII. 1936.

Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1937. Volume XIV, № 5

GEOCHEMISTRY

ON THE CHEMICAL COMPOSITION OF CASSITERITES

By J. LARIONOV and J. M. TOLMAČEV

(Communicated by D. S. Roždestvenskij, Member of the Academy, 22. XII. 1936)

The segregation of cassiterite from the melt or the solution continues throughout several phases of the pegmatitic and pneumatolytic processes. According to Artemjev (1), the segregation of cassiterite from the melt begins as early as at the end of the pegmatite stage (using the scheme of Academician A. Fersman). This process continues throughout the pneumatolytic stage and ends within one of the hydrothermal phases.

The study of the typomorphous peculiarities of mineral species, cassiterite in our case, is interesting not only from a theoretical, but also from a practical point of view. Thus, the knowledge of the typomophous peculiarities of cassiterites from the ore deposits of different genetic types would permit us to determine beforehand the type of the fundamental sources of ore formation in the region investigated. If this type is industrially promising, we shall know beforehand in which direction these deposits are to be prospected.

The chemical composition of a mineral is one of its principal typomorphous characteristics. The chemical composition of cassiterites from different ore deposits has been investigated by many authors. However, since cassiterites are, as regards their composition, a very unfavourable combination of the elements Sn, Nb, Ta, Zr, W, In, Ge, Sc, rare earths, etc, their chemical analysis is very complicated, long and tedious. Therefore, spectroscopical and roentgenoscopical methods have been used for this purpose since long ago.

Eberhard (2) tested spectroscopically a large number of cassiterites from Cornwall, Australia, Bolivia, etc. for scandium and rare earths. The cassiterites from Swazieland proved particularly rich in Scandium. Liebisch(3) in his paper on the structure and the electrical properties of cassiterites, gives a more detailed account of the analysis performed by Eberhard. Al, Ca, Cu, Fe, Mn, Si and Ti were found in all the samples investigated. Ta, Nb, Ca, W and Zr were present in the majority of the samples.

Hadding (4) analysed roentgenoscopically some samples of cassiterites from Pitkaranta (Finland), Bohemia and Fimbo (Falun), testing them chiefly for the presence of Ge.

Papish (5, 6), Brewer and Holt (6) also analysed spectroscopically a number of cassiterites for the presence of Ge; in many samples they found traces of this element.

Dekeyser([7]) analysed some cassiterites from Belgian Congo and Portugal, after de Gramont's method. In some samples he found Y, Yb, Pt, Pb and Sb, besides the elements usually encountered. The author* is of the opinion that the composition of these cassiterites is similar to that of the English and Brazilian cassiterites, although they do not contain any traces of scandium.

Ida and Walter Noddack ([8]) made a quantitative roentgenoscopical analysis of Zinnwald cassiterite and found it to contain Pb, W, Ge, As, Mo, V, Cu and minute quantities of Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt, and Re.

Goldschmidt and Peters ([9]) investigated quantitatively a number of cassiterites for the presence of Ge, Sc and platinum metals. They found that platinum metals are present only in deposits associated with pneumatolytic mineralization but not in those of the Bolivian type.

Quite recently Brewer and Baker ([10]) investigated a number of cassiterites from Cornwal., Bolivia, Tasmania, Pahanga (Malaya) and Nigeria for the presence of In, making use of the arc. Cornwall cassiterites were found to contain As.

We made a qualitative analysis of a number of cassiterites which, to judge from certain typomorphous characteristics, had segregated during the pegmatitic and the hydrothermal phases. The purpose of our work was to find out whether the chemical composition of cassiterites depends on the phase of their segregation.

We studied seven samples of cassiterites (two hydrothermal and five pegmatitic ones) from Tankhon, Keravshany, Tamynghen, Ak-Su, Rama Glacier and Kara-Su Glacier, all these deposits being situated within a 50 km zone on the north slope of the Turkestan chain. The samples were placed at our disposal by geologist J. A. Arapov** who had selected the samples under the microscope in order to obtain material free from the accompanying rocks and minerals.

The analysis was performed after the spectrographical method. A condensed spark and a dirrect-curent arc (pressure 110V, current strength 6 A) were employed as light sources. The spectra were photographed with a large Schmidt and Haensch quartz spectrograph. Throughly pounded samples were introduced into the coal electrodes (Siemens *A*-Kohle), the latter being moistened with a drop of concentrated HCl when spark was used. The best results were obtained with decomposed cassiterites. The decomposition was effected in the following way. 0.2 g of the cassiterite was reduced in an electric furnace in a hydrogen stream at red-heat temperature. The resulting metallic tin was dissolved in HCl and the solution filtered. The filtrate was evaporated and the dry residue was dissolved in 1 cm^3 of water acidulated with HCl. Both water and HCl were tested spectrographically for the absence of admixtures. The residue insoluble in HCl was washed with water and dried. The filtrate and the residue were analysed qualitatively in the spark. The spectrum of pure iron and spectra of the elements found in the samples were used as comparison spectra. The spectrograms were measured on Zeiss-Abbe comparator.

The results of the qualitative spectral analysis are shown in the table.

The different numbers of the plus signs indicate that the quantity of the given element is somewhat different for the different cassiterites. This gives

---

* We wish to express here our best thanks to Dr. W. Dekeyser, who kindly sent us a copy of his paper.

** The authors express him their sincere gratitude for these samples.

Table Showing the Qualitative Composition of the Cassiterites

№	Deposit, colour and phase	Ca	Sr	Be	Al	Fe	Ti	Mn	Cr	Ni	Ta	Nb	Zr	Ge	In	Ga	V	W	Y	Pb	As	Cu	Si
1	Tankhon, brown, hydrothermal	+	+	—	+	+	++	traces	+	+	traces	traces	+	—	—	—	++ +	+	—	+	++ ++	+	+
2	Keravshany, brownish-black, hydrothermal	+	+	—	+	+	++	+	traces	+	traces	traces	+	—	—	—	++	+	—	traces	++	—	+
3	Tankhon, black, pegmatitic	+	+	+	++	+	+	++ +	+	traces	+	++	++ ++	++	++	+	—	—	+	+	traces	+	+
4	Tamynghen, nearly black, pegmatitic	+	+	+	++	+	+	++ +	+	—	++	++	++ +	+	+	+	—	+	+	+	traces	+	+
5	Ak-Su, dark-brown, pegmatitic	+	+	+	+	+	++	++	traces	+	+	+	++	+	+	+	—	—	+	—	traces	—	+
6	Rama Glacier, black, pegmatitic	+	+	++	+	+	+	++ +	+	traces	+	++ +	++ ++ +	++	++	traces	—	+	+	+	traces	+	+
7	Kara-Su Glacier, green, pegmatitic	+	+	++ +	++	+	++	++ ++	+	—	++ +	++ +	++ ++ +	++	++	traces	—	+	++	+	traces	—	+

a certain quantitative estimate of the content of the element in question. The numbers of plus signs should be compared only within one and the same column. The minus sign indicates that the element in question was not detected.

The table shows that there exists a marked difference between the cassiterites of the deposits investigated. Thus, the hydrothermal cassiterites differ from the pegmatitic ones in a much higher arsenic content. Moreover, they contain considerable quantities of vanadium (considerable from the spectrographic point of view, since as little as 10^{-4}—10^{-5} per cent of V may be detected). No vanadium was detected in the pegmatitic cassiterites. The pegmatitic cassiterites differ from the hydrothermal ones also in that they contain considerable quantities of Nb and Ta, higher amounts of Zr and Mn and minute quantities of Be, Ge, In, Ga and Y. The elements K, Na, Tl, Ba, Zn, Mo, Bi and Sb were not found in any of the samples. As seen from the table, Ni, Pb, Cu and Cr are not characteristic for any of the phases. We did not investigate the cassiterites for the presence of scandium. As to the rare-earth elements some of them were found in individual samples but their exact identification was hindered by the insufficient dispersion of the spectrograph.

The results obtained show clearly that the qualitative composition of cassiterites changes as we pass from the pegmatitic phase to the hydrothermal one, and that the study of these changes in their chemical composition may prove of great use in prospecting tin-ore deposits.

The data obtained are, of course, insufficient for drawing up a general scheme of the variation of the chemical composition of the cassiterites: in different genetic regions, as well as in individual deposits, modifications in the composition of the cassiterites will be observed. The use of spectral analyisis in conjunction with chemical methods of treatment will enable us to obtain in a short time the data needed for the solution of this problem.

State Optical Institute.
Department of Spectroscopy. Leningrad.

Received
22. XII. 1936.

REFERENCES

[1] B. N. Artemjev, Bull. Acad. Sci. URSS, 1125 (1933). [2] G. Eberhard, SB. Preuss. Ak. Wiss, 851 (1908); 404 (1910). [3] Th. Liebisch, ibidem, 414, (1911). [4] A. Hadding, ZS. anorg. allg. Chem., **123**, 171 (1922). [5] J. Papish, Science, **68**, 350 (1928). [6] J. Papish, F. Brewer, a. D. A. Holt, J. Am. Chem., Soc., **49**, 3028 (1927). [7] W. Dekeyser, Naturwetensch. Tijdsch., **13**, 83 (1931). [8] I. u. W. Noddack, ZS. phys. Chem. (A), **154**, 207 (1931). [9] V. M. Goldschmidt u. Cl. Peters, Nachr. Wiss. Ges. Göttingen, Phys.-Math. Kl., 266 (1931); 396 (1932); 150 (1933). [10] F. M. Brewer a. E. Baker, J. chem. Soc. (London), 1286 (1936).

Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1937. Volume II XIV, № 5

BIOCHEMISTRY

THE OXIDATION OF ASCORBIC ACID (VITAMIN C) IN PLANTS

By M. GUDLET and E. KARDO-SYSOJEVA

(Communicated by A. N. Bach, Member of the Academy, 19. XII. 1936)

Vitamin C (ascorbic acid) occurs in plants in two biologically active forms: the reduced, and the oxidized form. The total content and the quantitative ratio of these forms vary with the kind of plant. If vegetable produce is kept in storage for a long time, the ascorbic acid contained therein shows varying degrees of stability. The disappearance of ascorbic acid as a biologically active antiscorbutic principle is due to its oxidation by the oxigen of the air, in the presence of an oxidizing fermentative system. It is very important to study the conditions under which ascorbic acid occurs in the living plant, as well as the factors affecting the rate of its oxidation.

In order to cope with this problem, a method must be evolved that would make it possible to study both ascorbic acid and the whole complex of ferments, as far as possible, in their native state. The content of ascorbic acid in plants may be determined by the Tillmans method of acid extracts, whereby the oxidation of ascorbic acid is undoubtedly retarded. That method, however, makes it possible to determine only the reduced form of ascorbic acid in plants; besides the acid present destroys the oxidizing system which ought to be preserved in its integrity for its further study. The writer have therefore elaborated a method for the investigation of both forms of ascorbic acid in aqueous extracts in the absence of air. With this end in view, a special chamber had been constructed and filled with CO_2 and it was in an atmosphere of CO_2 that all the operations were conducted, from the comminution of vegetable matter down to the preparation of aqueous extracts and the titration of the latter (after Tillmans).

The next step was to study the activity and the nature of the oxidizing fermentative system contained in the extracts. A special apparatus was designed by the writers for the purpose. A number of vertically fixed burettes were filled with extracts, a stream of oxygen being passed through the liquid and samples being drawn from the burettes at stated intervals of time, to keep a record of the changes occurring in the ascorbic acid. The samples were tested for their content in ascorbic acid, both in the reduced and in the oxidized form. The quantitative determinations of ascorbic acid were made by the Tillmans method, i. e. by direct titration of extracts from plants,

and also by titration preceded by the passage of hydrogen sulphide. Having adopted the notation:

C_r reduced form of ascorbic acid,
C_0 convertible oxidized form (dihydroascorbic acid),
(C) non-convertible oxidized form,

the writers have thus determined ascorbic acid in its diverse forms:

C_r titration after Tillmans, no H_2S being passed,
$C_r + C_0$ titration after passing H_2S,
C_0 was determined from the difference between the above two titrations,
(C) was calculated from the difference between ($C_r + C_0$) obtained before and after the oxidizing process.

The oxidizing method makes it possible to study the dynamics of the oxidizing process, and also to estimate the strength and the nature of the effect produced by the oxidizing agents contained in the vegetable matter under examination. It has thus been observed that, in some vegetable products, the oxidation of reduced ascorbic acid proceeds under these conditions only up to the convertible oxidized phase C_0, while in others it is continued beyond that phase and up to the conversion of C_r into (C).

Another essential point of this work is the study of the importance assumed by the «formal elements» of plants in the balance of the states of ascorbic acid. By «formal elements» the writers mean those fragments of vegetable tissue that remain on the filter after careful rinsing. Their addition to an aqueous extract appears to produce an abrupt change in the intensity and the direction of the oxidizing process. Investigations have shown that the formal elements of some plants contain a powerful oxidizing agent non-extractable by water. These investigatoins bring us to the study of factors affecting the dynamics of the changes of ascorbic acid occurring in vegetable matter of any description.

The investigations described have enabled the writers to characterize the various plants not only according to their native content in ascorbic acid, but also according to the activity and nature of the oxidizing system they contain. In some cases it has even been possible to judge of the properties of the various components of that system, whether they pass into the aqueous solution or remain in the formal elements of the tissue.

Table 1 shows the characteristics of some plants found after the method described above.

In the general case, a high content of vitamin C, especially in its reduced form, is connected with a weak oxidizing system (Table 1, dog rose) and ensures a good stability of vitamin C when oxygen is passed through the extract. A strong oxidizing system (apples) results, on the contrary, in rapid destruction of vitamin C. As to horse-radish, this is a more complex case, which is more fully examined below.

The writers have also examined in detail the extract and the formal elements of horse-radish. In order to ensure purity, the formal elements were carefully comminuted and rinsed with water, the extract being filtered through a Chamberlain candle. The writers succeeded in ascertaining, in a general way, the different action of formal elements and of the filtrate (after ultrafiltration) on the conversion of ascorbic acid (whether contained in the ultrafiltrate or added thereto). Horse-radish contains two distinct oxidizing agents: one of them passes into the aqueous extract and affects only the con-

Table 1

Characteristics of Various Plants: 1) as to the native content of C_r and C_o, 2) as to the oxidizability therein of C_r and C_o, 3) as to the influence of formal elements on the oxidizing process in the extracts.

Plant studied	0.5 g formal elem. added to 50 ml of extract.	Form of ascorbic acid	Ascorbic acid content in various forms, as shown by titration		Intervals at which O_2 was passed	Assumed nature of oxidizing process		Ascorbic acid content in mg per 10 g of plant	
			Initial content	After passing O_2		$C_r \rightarrow C_o$	$C_o \rightarrow (C)$	C_r	C_o
Horse-radish	—	C_r	9.1	7.3	1 hour	1.8	1.2	19.0	17.8
		C_o	8.4	7.2					
		(C)	—	3.0					
	+	C_r	8.6	0.0	»	8.6	0.0		
		C_o	8.9	17.5					
		(C)	—	0.0					
Dog rose	—	C_r	2.8	2.4	»	0.4	0.0	70.5	7.5
		C_o	0.3	0.7					
		(C)	—	0.0					
	+	C_r	2.8	2.7	»	0.1	0.0		
		C_o	0.3	0.4					
		(C)	—	—					
Apple* (Antonovka)	—	C_r	2.7	0.9	15min	1.8	—	0.0	0.0
	+	C_r	2.7	0.0	»	2.7	—		
	+	C_r	3.6	0.0	»	3.6	1,2		
		C_o	0.0	2.4					
		(C)	—	1.2					

vertible oxidized ascorbic acid, causing its further oxidation down to the non-covertible oxidation stage [C → (C)]. The second, being insoluble in water, remains in the formal elements of the tissue and affects only the reduced ascorbic acid, causing it to oxidize down to the convertible oxidation stage ($C_r \rightarrow C_o$) (Table 2). The specificity of either agent is confirmed by a test of their action on the artificial solutions of the C_r and C_o of a chemically pure preparation.

Moreover, the interaction of these two oxidizing agents in the presence of oxygen has been shown; the formal elements agent remains unchanged, but it activates the «destructive» property in the water-soluble agent (ultrafiltrate) and imparts to it its own ability to effect the convertible oxidation of the reduced ascorbic acid.

* Chemically pure ascorbic acid had been added to the apple, since the latter contained none of its own. In this experiment, the extracts had not been ultrafiltered.

Table 2

Oxidizing Action of the Formal Elements and of the Ultra-filtrate of Horse-radish on Ascorbic acid (C_r)

Added to ascorbic acid solution	Form of ascorbic acid	Content of various forms of ascorbic acid, as shown by titration (in cm^3 of dye)		Assumed nature of oxidizing process (in cm^3 of dye)	
		Initial content	After passing O_2 for an hour	$C_r \rightarrow C_o$	$C_o \rightarrow (C)$
—	C_r C_o (C)	10.0 0.0 —	9.5 0.5 0.0	0.5	0.0
Formal elements of horse-radish	C_r C_o (C)	10.0 0.0 —	5.9 4.1 0.0	4.1	0.0
Ultra-filtrate of horse-radish	C_r C_o (C)	14.0 7.8 —	14.0 4.6 3.2	0.0	3.2

The processes connected with the conversion of vitamin C in horse-radish may be expressed by the scheme given below (the dotted arrow showing the possible trend of the process)

This scheme for horse-radish is regarded by the writers as a fundamental one, assuming the principle of the existance of distinct oxidizing agents for every phase of oxidation to have an universal application. As to the existence, and relationships of activities and the possibility of the separation of at least these two agents in other plants, a great number of variants may be observed. Thus, for instance, the study of the oxidizing system in the formal elements and the ultra-filtrate of the apple has shown a full oxidizing action of [$C_r \rightarrow C$)] to exist in either case, the formal elements possessing an especially high activity. Cabbage gives practically the same picture, but the general activity of the apple is higher.

If the relationship between the oxidizing factors found in different plants be correlated with the ratio of different forms of ascorbic acid (the reduced and the oxidized one) found in them, it becomes possible to judge of the stability of ascorbic acid in the plant.

As stated above, both the dog rose and the apple are simple example of this (Table 1). The individual oxidizing agents in horse-radish being considered, we can now attempt an explanation of the phenomena taking place in that plant also.

The method suggested, which gives a quantitative value to the conception of the «stability» of ascorbic acid in a plant, shows horse-radish to possess

a powerful oxidizing system, which ought to cause a rapid decay of vitamin C contained in the plant. It is, however, a wellknown fact that vitamin C is excellently preserved in horse-radish when in storage, for a year and more. In the writers opinion this seeming discrepancy is to be accounted for thus: for the process of oxidation to take place in a plant, the co-existance and the co-operation of three distinct factors is required, these factors being ascorbic acid, oxygen and an active oxidizing agent. Either of two processes takes place in horse-radish: in one case ascorbic acid and its oxidizer are together, while the oxygen of the air cannot penetrate into the cell owing to the low permeability of the envelope; in the other case, ascorbic acid and its oxidizer are separated from each other within the tissue, so that even the penetration of oxygen cannot bring about the simultaneous action of the three factors. If horse-radish is comminuted in the air, all the parts become intermixed, so that oxidation proceeds unhindered.

It is therefore very important, for the comprehension of the mechanism of oxidation processes, to know the distribution of the individual oxidizing agents and ascorbic acid in the tissue. Moreover, after studying the dynamics of oxidation by the method adopted in this work and after ascertaining the ratio of reduced to oxidized ascorbic acid in a given plant, one would be enabled to predict how soon the vitamin C contained in it would be likely to disappear or how well it would keep in storage.

Biochemical Laboratory.
All-Union Scientific Research Institute
of Vitamins. Leningrad.

Received
19. XII. 1936.

REFERENCES

[1] Tillmans, P. Hirsch u. W. Hirsch, ZS. f. Unters. d. Lebensm, 63, No 1 (1932). [2] Tillmans, Hirsch u. Sackisch, Ibidem, No 3. [3] Zilva, Biochem. Journ., **28**, 663 (1934). [4] Tauber u. Kleiner, Journ. biol. chem., **110**, 559 (1935). [5] Tauber, Kleiner u. Miskind, Ibidem, **110**, 211 (1935). [6] Букин, Труды по прикл. ботан. ген. и селекц. Всес. Ак. им. Ленина, серия III, № 8 (1935). [7] Damodaran u. Srinivasan, Curr. Sci., III, 553 (1935). [8] Srinivasan, Ibidem, IV, 407 (1935). [9] Безсонов, Сборн. 5 физиол. птиц Всес. Ак. им. Ленина, 123 (1936). [10] Hopkins u. Morgan, Bioch. Journ., **30**, 1446 (1936).

Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1937. Volume XIV, № 5

BIOCHEMISTRY

A NEW METHOD OF ISOLATING AMINOACIDS, PEPTIDES AND CYCLOPEPTIDES FROM PROTEIN HYDROLYSATES

By V. S. SADIKOV

(Communicated by N. D. Zelinskij, Member of the Academy, 2. I. 1937)

In order to study the chemical structure of protein substances, the latter should be subjected to a more or less complete splitting into constituent parts. By varying the degradation conditions, proteinolysates of different composition may be obtained from the same protein. The principal factors determining the depth and the direction of proteinolysis are: a) the solvent (water, alcohol, phenol etc.), b) the chemical agent and its concentration (mineral acids, carbonates, alkalis of a concentration up to 0.5—70%), c) the temperature at which the chemical reagent acts upon the protein (from 0 up to 250°), d) the duration of proteinolysis (from several minutes up to several days). In the composition of the proteinolysates obtained, the following categories of nitrogen compounds are to be found: 1) aminoacids, as products of a complete protein splitting; 2) peptides and polypeptides; 3) cyclopeptides and polycyclopeptides; 4) more complicated superaminoacyle and supercyclopeptide complexes, apt to split completely into aminoacids; 5) cyclic complexes that cannot be split into aminoacids. These heterocyclic complexes may be either preformed (pre-exsiting) in the protein structure or be the secondary condensation products formed from the initial protein splitting products; 6) simpler substances, products of the decomposition of aminoacids and peptides, for instance, ammonia, CO_2, H_2S, organic acids, aldehydes, etc.

By varying the proteinolysis conditions, it is possible to obtain lysates enriched by different categories of degradation products. After prolonged boiling of the protein with a concentrated aqueous solution of mineral acid, the hydrolysate contained chiefly aminoacids. Treatment with a highly concentrated aqueous solution of sulphuric (70%) or hydrochloric (40%) acid at 18° resulted in the presence of polypeptides and cyclopeptides in the lysate.

The superaminoacyle (peptide and cyclopeptide) and supercyclopeptide complexes are of particular interest, inasmuch as they are the predecessors of aminoacids and the nearest to the native structure of the protein micella. Two methods of isolating these complexes have been devised: 1) treatment with highly concentrated mineral acids at a low temperature, the duration of the action controlling the intensity of the «chemical maceration» of the

protein, 2) treatment with an acid, carbonate or alkali of a low concentration at a high temperature and during a short period of time; this kind of protein «cracking» takes place in the autoclave at 180—220° and is completed in a few minutes. The protein craking may be effected in anhydrous conditions and without acids, carbonates or alkalis, as is the case, for instance, in alcoholysis, i. e. the treatment of protein with absolute methanol or ethanol at 180°.

While during the hydrolytic acid cracking many destruction (pyrolysis) products are formed besides aminoacid and cyclic products, during methanolytic cracking the destruction phenomena are slightly expressed, or a considerable predominance of superaminoacyle cyclic compounds is to be observed. During the hydrolytic carbonate cracking the formation of ammonia (which shows a secondary protein decomposition) is sometimes almost completely absent.

In any case, in appliyng the hydrolytic or the alcoholic cracking, we can never be free of doubts as to the pre-existense of the cyclic compounds we isolate from cracking-lysates (autoclavolysates), because these cyclic substances may be due to the influence of high temperature, however short the action of the latter may have been.

The isolation of individual cyclopeptides is accompanied by a long and complicated treatment of the maceratolysate, and therefore the possibility of a secondary transformations of the pre-existing structure is not excluded.

The elimination of the sulphuric acid by means of barytes may lead to a loss of many maceration products, owing either to their sorption on barium sulphate, or their insolubility in water (cyclopeptides and barium salts of some aminoacids), or a secondary decomposition. On eliminating the hydrochloric acid from the hydrolysates by means of distillation in vacuo, considerable secondary decompositions and condensations occur due to the long duration of the distillation and the lability of several constituents.

At present we are using a new method of treating maceratolysates, hydrolysates and cracking-lysates of proteins, which guarantees, to a certain degree, the initial structure of protein splitting products. This method consists of the following processes: 1) the saturation of sulphuric acid in the proteinolysate with milk of lime and the conversion in the cold of the whole lysate into gypsum paste, which is then dehydrated with alcohol and calcined gypsum, 2) the extraction of the gypsum lysate powder in the Soxhlet apparatus: a) with ether, chloroform, acetic ethyl, which dissolve the cyclopeptides (extracts I, II and III); b) with methanol, which extracts barium salts of many aminoacids: glycine, alanine, asparagine, tyrosine, histidine, arginine, lyzine (extract IV); c) with water, which extracts the calcium salts of several aminoacids insoluble in alcohol (extract V); 3) the digestion of gypsum paste with sulphuric acid for the purpose of isolating aminoacids non-extractable by solvents mentioned above and the neutralization of sulphuric acid with copper carbonate, the free aminoacids being converted into blue copper salts. Then the gypsum paste is dehydrated by evaporation, treatment with alcohol and calcined gypsum, and is extracted with methanol and acetone in the Soxhlet apparatus in the form of dry powder. The copper salts of isovaline, isoleucine, proline and oxyproline, as well as other aminoacyle and superaminoacyle compounds (extracts VI, VII), pass into the extract. Should the gypsum paste retain its blue colour, it is extracted with water and a weak solution of acetic acid (extract VIII). Then the gypsum paste is dried, its nitrogen content is determined.

In some cases, instead of copper salts, zinc, cadmium, lead, nickel, cerium, thorium and other salts of aminoacids may be obtained in the gypsum-lysate powder. One can try to isolate them from gypsum by means of different solvents.

In each extract the nature and the content of aminoacids or superaminoacyle substances are determined according to the distribution of nitrogen forms and by colorimetric standards. A preparative isolation of individual aminoacids from the fractions mentioned above is effected by means of their hydantoins and copper salts.

This first variant of the gypsum extraction method of treating proteinolysates is particularly effective in the case of maceratolysates and cracking-lysates in which considerable amounts of cyclic compounds extractable with organic solvents are present.

For isolating aminoacids from strongly split hydrolysates, the second variant of the gypsum-extraction method is more convenient. In this method the gypsum paste is heated in a weak acid solution with an excess of urea or KCNO, then the gypsum- paste is evaporated, the uramino-acids formed being converted into hydantoins; the sulphuric acid is neutralized with milk of lime and evaporated; the solidified gypsum is dried on glass plates at 50°; the powder is dehydrated with alcohol, and the latter is dehydrated with calcined gypsum. The filtrate containing hydantoins and cyclopeptides soluble in alcohol is evaporated to dryness, and the dry residue is extracted with ether (fraction A containing cyclopeptides), then with chloroform, acetic ethyl, methanol, acetone (fractions B, C, D and E), the cyclic compounds and the aminoacid hydantoins passing into these substances. The gypsum residue is charged into the Soxhlet apparatus and extracted with ether (fraction A), chloroform, acetic ethyl, methanol, acetone (fractions B, C, D, E); moreover, the residual gypsum powder should be boiled with benzene, butanol and a 1% alcohol solution of pyridine or NaOH (fractions F, G and H). If the gypsum powder contains nitrogen substances non-extractable with the solvents mentioned above, the powder should be extracted with water or aqueous solutions of acid, alkali or ammonia.

The fractions obtained are investigated with regard to the content of total nitrogen, amino-nitrogen, van-Slyke's hydantoin nitrogen, before and after folinization, as well as after an additional 18 hour hydrolysis with 25% HCL at 100°.

Then the hydantoins are decomposed into aminoacids by means of boiling with MgO, the nature and the amount of aminoacids being determined on the basis of the distribution of nitrogen form and by colorimetric standards.

The preparative isolation of individual aminoacids and superaminoacyle compounds from different proteins will be described in our next communication.

Protein Laboratory
Leningrad University.

Received
20. XI. 1935.

Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de l'URSS
1937. Volume XIV, № 5

HYDROBIOLOGY

A NEW APPARATUS FOR MEASURING THE OXYGEN CONSUMED BY SMALL AQUATIC ANIMALS

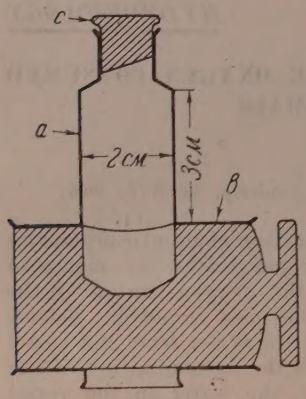
By J. D. POLJAKOV

(Communicated by S. A. Zernov, Member of the Academy, 19. XII. 1936)

As is known, the quantitative study of the respiration of aquatic organisms is carried on at present by two methods: barometrically, by means of respirometers, and chemically, by determining the oxygen content in the water according to Winkler's method. One of the most important defects of the latter method is the necessity of decanting the water from the vessel where the animals are breathing into that in which the determination of the oxygen content is made. During this decanting, the water in the vessel used for the experiment comes into contact with the outside air, this leading inevitably to a change in its oxygen content. This defect is avoided in the Skadowsky's apparatus, where the cylindrical experimental vessel instead of being corked, is closed with a floating cork, which goes down with the water layer when a sample is taken at the bottom. However, the isolation of water from the air by means of a floating cork is not quite reliable. Besides, the process of filling the bottles with water for analysis involves an almost inevitable, although very slight, change in the oxygen content. Lastly, the pouring of water from one vessel into another leads to a considerable loss of water through the necessity of rinsing off the connecting tubes and eliminating the water layer that has been in contact with the air while the bottles were being filled. As a result of this, so small volumes of water may remain for the chemical analysis that the determination of the oxygen they contain will no longer be exact. This relates to cases when the work is carried on with organisms that absorb very small quantities of oxygen, and when the volume of water cannot be inreased at the expense of an increase in the number of animals studied, for instance, when it is necessary to determine the intensity of respiration of one individual.

The simple apparatus we propose here—a small respiration vessel—obviates the necessity of decanting the water. It is calculated for measuring very small quantities of absorbed oxygen, viz.. those of the order of 0.01 mg per hour and even much smaller ones. This apparatus is especially suited for minute animals, which usually lie on the bottom (e. g. the spawn of fishes and other animals, *Chironomidae*, etc)., but it may be also employed fos animals that can swim (e. g. daphnia).

The apparatus respresented in the figure consists of a short and wide glass tube (*a*) provided with a large glass tap (*b*). Below, directly under the tap, the tube is cut off, above it tapers and is furnished with a ground stopper (*c*). The glass tap is hollow, differing from the usual tap in that it has no opening right through, but only a cavity, whose diameter is equal to that of the tube. Before the experiment, the tap is turned so that its cavity becomes, as it were, a continuation of the tube. The vessel is filled with water, and the animals to be studied are placed in the vessel and sink to the bottom, that is into the cavity of the tap. For working with swimming animals, the following simple device is introduced: the animals are first placed in a short section of glass tubing closed both above and below with a thin silken gauze and are then introduced together with this section into the apparatus. This section must move easily inside the vessel without turning over and admit of being contained within the cavity of the tap. After the apparatus has been filled with water, it is transferred into a thermostat for a period of time, e. g. for 1 hour.



From time to time, the water is stirred by overturning the vessel. In working with swimming animals, the stirring ought to be more vigorous, as the water exchange is somewhat impeded by the silken gauze with which the openings of the section are covered. At the end of the experiment, the tap is turned half way round and its cavity, together with the animals it contains, is isolated from the principal mass of water, being placed opposite the lower opening of the vessel. Through this opening, the animals are removed from the apparatus (together with the section of glass tubing if they are swimming animals) and may be at once subjected to a new experiment. Oxygen fixers are poured into the vessel through the upper tube and the determination of the oxygen content is then performed in the usual manner. Thus, the respiration vessel serves both as a receptacle for breathing and as a vessel for the determination of oxygen content. It goes without saying that, for calculating the latter, it is necessary to know the original oxygen content in the water with which the vessel was filled. If this water contains oxidizable substances, a control vessel must be filled simultaneously with the experimental ones and the absorption of oxygen must be calculated from the difference of its content in the control and in the experimental vessels.

The capacity of the vessel with and without the tap cavity are exactly determined by weighing the vessel when filled with water. This capacity may, of course, vary. Our vessels contained approximately 10 cm^3 of water without and about 12 cm^3 with the tap cavity (the dimensions of the several parts are given in the figure). Such capacities allowed us to determine the absorption of oxygen to within 0.0005 mg through titration with a microburette by a weak solution of hyposulphite (0.003—0.004 normal).

Oxygen absorption of only 0.01 mg corresponded to a decrease of its content in the experimental vessel equal apporoximately to 1 mg per litre, as compared with control.

The absorption of oxygen by one chironomus or ten daphnia could be easily measured in our apparatus the data obtained corresponding very closely

to the simultaneous determinations made in the Drastich microrespirometer with similar animals.

What has been set forth may be illustrated by the following examples:

Date	Animals experimented upon	Absorption of O_2 in mg per hour	
		In a microrespirometer	In our apparatus
Jan. 17 1936	*Chironomus plumosus* (2) . . .	0.012	0.012
June 9 1936	*Daphnia magna* (10)	0.036	0.039

The apparatus described was made for the researches on «Food interrelations in ponds» carried on under the guidance of Dr. N. S. Gajevskaja at the Department of Hydrobiology of the Moscow Institute of Fisheries.

Department of Hydrobiology.
Moscow Institute of Fisheries.

Received
20. X. 1936.